

サスペンションから調製された
高分子コンポジット中の
カーボンブラックの分散制御

平成 29 年度

三重大学大学院地域イノベーション学研究科

地域イノベーション学専攻

福永 雄大

目次

第 1 章 緒言	1
第 2 章 実験	3
2-1 試料・試薬	3
2-2 高分子コンポジットの調製	5
2-3 吸着量測定	6
2-4 透過型電子顕微鏡 (TEM)	7
2-5 超小角および小角 X 線散乱	8
2-6 動的粘弾性測定	10
第 3 章 結果	11
3-1 吸着量測定結果	11
3-2 サスペンション状態の目視観察	12
3-3 分散媒中のカーボンブラックの分散状態の観察	19
3-4 溶媒キャスト膜の TEM 観察結果	23
3-5 SAXS および USAXS 測定の結果	39
3-6 溶媒キャスト膜の力学的特性の評価	48
第 4 章 考察	51
第 5 章 結論	55
第 6 章 今後の展望	56
参考文献	57
謝辞	59

Dispersion Control of Carbon Black in Plastic Material through Suspension State

Yudai Fukunaga
March 2018

1. Introduction

A polymer composite consists of polymer and dispersed particles. The addition of a small amount of particles could greatly improve the physical properties such as mechanical strength of polymer composite. The physical properties of polymer composites depend on the dispersed state and aggregate formation of the particles in the polymer matrix [1]. Thus, it is important for formulation of polymer composite to control the dispersion state of particles in polymer.

In general, the polymer composites are prepared by mechanically mixing the particles in a polymer melt at a high temperature, so that the dispersion state of the particles is dominated by mechanical mixing conditions. On the other hand, in the solvent-cast method, a polymer composite film is obtained by evaporating the dispersion medium from the suspension, in which the dispersion state of the particles is controlled by various colloidal interactions [2].

In this study, I attempted to control the dispersion state of solid particles in polymer matrix through its suspension state dispersed in solvent using a variety of colloidal interactions as an alternative way to the mechanical mixing.

2. Experimental

The samples used here were carbon black (CB) with primary particle diameter of nm and polystyrene (PS). The dispersion state of the CB in PS matrix was investigated for the solvent-cast films, which were prepared from their suspension in different solvents (chloroform, tetrahydrofuran, toluene), by using transmission electron microscopy, small-angle and ultra-small-angle X-ray scattering.

3. Results

Dispersion state of the CB in solvent-cast films prepared using different dispersion medium was observed by TEM with a spatial resolution of micron as shown in Figure 1. The dispersion and aggregation state of CB in PS matrix was different according to the solvent used for a dispersion medium. The degree of aggregation was varied depending on the amount of adsorbed polymer on CB, though TEM images are not shown here.

4. Conclusions

The dispersion and aggregation state irrespective of in a micron scale of CB in PS matrix depends on the adsorbed amount of polymer as well as solvent. The results suggest that the solvent-cast method through suspension is promising to control particle dispersion in plastic materials.

Acknowledgment

I greatly appreciate the support of Prof. N. Torikai and Assoc. prof. Y. Fujii. I appreciate Mr. S. Ogawa of the Ultrastructural Research Center, Mie University for his kind technical support on TEM observation. I am also very thankful to Mr. S. Inada and Dr. M. Asada of Kuraray Co., Ltd. for their support in USAXS and SAXS at BL03XU FSBL, SPring-8. I am deeply indebted to Dr. M. Naito for his contributions in rheological measurement which was supported by NIMS Joint Research Hub Program.

References

- [1] J. Jancar et al., *Polymer*, vol. 51, pp. 3321–3343, 2010.
- [2] T. Cosgrove, *Colloid Science, Principles, methods and applications*, Blackwell, Oxford, 2005.

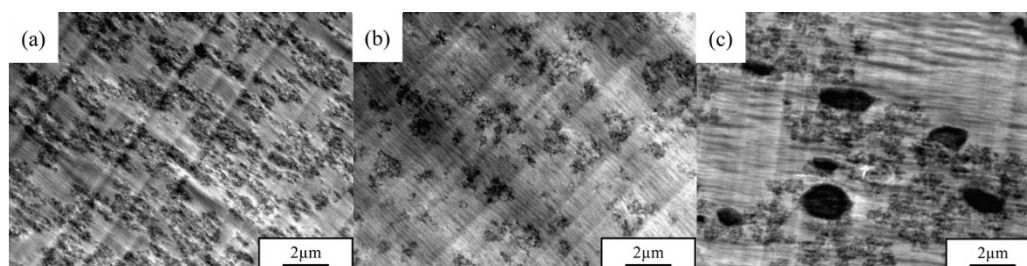


Figure 1 TEM images of PS composites prepared using (a) chloroform, (b) THF, and (c) toluene.

第1章 緒言

自動車や環境、エネルギーをはじめとする主要産業分野において、軽量・高強度等のより付加価値の高い材料を創出していくために、二種類あるいは数種類の物質から成る高分子複合材料に大きな期待が寄せられている。

このような複合材料には、機能を付与するために、汎用性のある高分子マトリックス中に固体粒子をフィラーとして分散させた高分子コンポジットが多い。マトリックス中にカーボンブラックやシリカなどを分散させると、引張強さ、弾性率、熱変形温度といった様々な物性が向上することが知られている。分散したフィラーが材料の物性に与える効果を「補強効果」と呼び材料の機能はフィラーの分散状態によって決定される⁽¹⁾。このことから、マトリックス中の粒子の分散制御により高性能な高分子コンポジットの開発につながることを期待され、現在、固体粒子の分散状態と高分子コンポジットの物性との関係は盛んに研究されている⁽²⁾⁻⁽⁵⁾。その中でも、Filippone らはシリカナノ粒子とポリスチレンの混合物に基づく高分子コンポジット系の構造と線形粘弾性との間の関係を調査し、粘弾性挙動の変化は、一次シリカ凝集体の構造に起因することを明らかにしている⁽⁶⁾。

カーボンブラックは、nm の一次粒子から成る炭素の粒子で、塗料やゴム製品の補強剤など多方面で使用されている。カーボンブラックを補強材とした高分子コンポジットの例としてタイヤや工業用ベルトなどが挙げられる。近年、サブマイクロメートル領域の構造がタイヤの燃費性能に影響を与えており、材料に添加されたシリカの凝集が燃費性能を低減させることが明らかになっている。材料中のシリカの分散性を改善することで燃費性能だけでなく、抵抗による発熱を抑制することで耐摩耗性も向上することも明らかにされた。

一般に、高分子コンポジットは高温での熔融状態の高分子に粒子を添加し、機械的に混練することで調製される。しかし、この方法では粒子の分散状態は機械的な混練条件でのみ決定される。一方、溶媒キャスト法ではサスペンション状態での制御が可能であり、分散媒の選択も重要な因子となる。溶媒を蒸発させる過程で、高分子濃度が増加し、高分子鎖の絡み合いによりフィルム状の高分子コンポジットが調製される。

固体粒子と分散媒の二成分からなるサスペンションにおいて、固体粒子が形成する凝集構造は分散媒との親和性によって決定される。そこに高分子を添加することで高分子鎖と固体粒子との間に更なる相互作用を導入することができる。固体粒子表面が高分子によって十分被覆され、高分子の吸着層間の反発力によって粒子凝集の抑制に起因する立体反発、高分子鎖が複数の粒子間にまたがって吸着し粒子凝集を引き起こす架橋凝集、高分子鎖が粒子表面に吸着しない場合、粒子が不安定になる枯渇凝集が例として挙げられる^{(7),(8)}。

本研究室においても、溶媒キャスト法により調製された高分子コンポジットに関する研究が行われている。親水性フェームドシリカを固体粒子として、その表面への高分子の吸着によりポリスチレン (PS) マトリックス中でのフェームドシリカの分散状態および凝集構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) と小角 X 線散乱 (SAXS) により観察、評価した。この系の場合、TEM 観察では吸着種の種類や分子量によりシリカの分散・凝集状態に違いが見られたが、SAXS 解析では質量フラクタル及び表面フラクタル次元は系に依らずほぼ同等な値を示した⁽⁹⁾。

本研究ではサスペンション中ではたらく多様なコロイド化学的な相互作用を用いて高分子コンポジット中の CB の分散・凝集状態の制御を目的として、異なる溶媒 (クロロホルム、テトラヒドロフラン、トルエン) のポリスチレン (PS) 溶液を分散媒とするサスペンションから調製された高分子コンポジット中の CB の分散・凝集状態を透過型電子顕微鏡 (TEM)、小角 X 線散乱 (SAXS) および超小角 X 線散乱装置 (USAXS) を用いて観察した。また、動的粘弾性測定によって CB の分散状態がフィルム状の高分子コンポジットの力学的特性に与える影響を調査した。

第2章 実験

2-1 試料・試薬

本研究で使用した試料は、分散質にカーボンブラック、分散媒（溶媒）にクロロホルム、テトラヒドロフラン（THF）、トルエン、高分子にポリスチレンを用いた。

分散質

カーボンブラック（三菱化学株式会社）

物性値を Table 1 に示す。

Table 1 カーボンブラック物性値

一次粒径(nm)	密度(g/mL)	比表面積(m ² /g)
16	1.8	260

分散媒

クロロホルム（和光純薬工業株式会社、 ∞ Pure）

THF（和光純薬工業株式会社、 ∞ Pure）

トルエン（和光純薬工業株式会社、 ∞ Pure）

各分散媒の物性値を Table 2 に示す。

Table 2 分散媒（溶媒）の物性値

	密度(g/mL)	粘度(Pa・s)	蒸気圧(kPa)	比誘電率
クロロホルム	1.479	0.514	21.3	4.80
THF	0.889	0.460	19.7	7.58
トルエン	0.862	0.552	2.85	2.38

高分子

ポリスチレン (PS) (Polymer Source 社)

Table 3 用いた PS の物性値

Mn(g/mol)	PDI	C*(g/mL)
1.0×10 ⁵	1.06	0.02

C*は次式より算出した。

$$C^* = \frac{M_n/N_A}{4\pi R_g^3/3} \quad (1)$$

ここで N_A はアボガドロ定数であり M_n 高分子鎖の数平均分子量示す。

R_g で示される回転半径は次式より算出した⁽¹²⁾。

$$R_g = 0.0121M_n^{0.595} \quad (2)$$

2-2 高分子コンポジットの調製

カーボンブラックは各溶媒（分散媒）（クロロホルム、THF、トルエン）中でエムエスケー社製 超音波分散機 UH-600S を用いて 1 時間の超音波処理を施し、所定の濃度のポリスチレン溶液と混合させ、25 °C に保った恒温槽内においてキュートミキサーで 1000 rpm、24 時間浸とうさせた。ポリスチレンの濃度が 0.02 g/mL、ポリスチレンに対してカーボンブラックの体積分率が 2.7, 10 vol% となるようにサスペンションを調製した。

調製したサスペンションを 24 時間浸とう後速やかにテフロンビーカーに移し、常温・常圧下、ドラフト内で溶媒を蒸発させ、フィルム状の高分子コンポジットを得た。溶媒キャストにはフロンケミカル社製、内径 25 mm のテフロンビーカーを用いた。

高分子コンポジット中の残留溶媒を除去し、また試料の非平衡因子を取り除くためにアニーリングを行った。予備加熱は 30 °C から 90 °C まで 4 時間かけて行い、その後 150 °C まで様子を確認しながら温度を上げていった。アニーリングは 150 °C で 24 時間、真空加熱した。アニーリング終了後は真空状態のままゆっくりと温度を下げた。また、アニーリング温度はポリスチレンのガラス転移温度 105 °C を参考にした。

PS プレ吸着 CB の調製

カーボンブラックは各溶媒中で UH-600S を用いて 1 時間の超音波処理を施し、ポリスチレン濃度が 0.005-0.1 g/mL のポリスチレン溶液と混合し、25 °C の空気恒温槽中で 24 時間振とうさせた後、遠心分離により下層として PS プレ吸着 CB を取り分けた。上層の上澄みについては、絶乾法によるカーボンブラックへのポリスチレンの吸着量の見積もりに用い、各分散媒における吸着等温線を作成した。

2-3 吸着量測定

PS 溶液濃度が 0.01-0.1 g/10 mL となるように、PS を各溶媒に溶解させ 25℃の空気恒温槽中で PS 溶液を一日静置させた。次に CB 0.1 g と各分散媒 10 mL をガラス製遠沈管に加え、UH-600S (出力：600 W)を用い 1 時間超音波処理を行った後、PS 溶液と混合し 25℃の空気恒温槽内でキュートミキサーを使い 1,000 rpm で 24 時間振とうさせた。その後高速遠心冷却器を用い 3,000 rpm で 15 分間遠心分離を行い、その上澄み液を PP 製遠沈管に移し替えた。そして再び 8,000 rpm で 15 分間遠心分離を行い、その上澄み液を 10 mL PP 製遠沈管に移し替えた。そして 20,000 rpm で 10 分間遠心分離を 3 回行い、0.2 μm フィルターに通した後、上澄み液 10 mL を秤量ビンに移し、絶乾法により吸着量を算出した。

吸着量は以下の式により算出した。

$$A = \frac{C_0 - C_p}{W_s} \times \frac{V}{100} \quad (3)$$

ここで A はカーボンブラック 1 g 当たりのポリマーの吸着量(g/g)、 C_0 はポリマー溶液の仕込み濃度(g/100 mL)、 C_p は絶乾法によって算出した吸着後の上澄みポリマー溶液の濃度(g/100 mL)、 W_s はカーボンブラックの仕込み重量(g)、 V はポリマー溶液の仕込み体積(mL)である。

2-4 透過型電子顕微鏡

観察対象に電子線を照射し、透過してきた電子線の強弱から観察対象内の電子透過率の空間分布を観察することができ、本研究では調製した高分子コンポジット中で CB が形成するマイクロメートルスケールの凝集構造を観察するために使用した。

装置には、三重大学電子顕微鏡センター所有の JEOL101（日本電子株式会社）を使用した。測定における加速電圧は、80eV で行なった。また、試料には染色処理を施さなかった。

エポキシ樹脂での溶媒キャスト膜の包埋

キャスト膜をミクロトームで超薄切片にするために膜を固定する目的で樹脂を用いた。Quetol812 を主成分とし DDSA・MNA を硬化剤として、それぞれ 6.02g、1.54g、4.34g になるよう秤量し、30 分間マグネチックスターラーを用いて攪拌し、その後 DMP-30 を 0.25g、反応加速剤として加え、さらに 30 分間攪拌し、キャスト膜を固定した包埋板に流し込み、60℃のオーブンで 72 時間加熱し樹脂を硬化させた。

超薄切片の作製

ウルトラミクロトーム ULTRACUT E（日進 EM 社）を用いて、ガラス製ナイフで膜厚が 70nm になるように超薄切片を作製した。

2-5 超小角および小角 X 線散乱

対象物質に X 線を照射して散乱する X 線のうち、散乱角が小さいものを測定することにより物質の構造情報を二次元散乱パターンとして得ることができる。本研究では調製した高分子コンボジット中で CB が形成する nm スケールの凝集構造を評価するために使用した。Fig.1 に測定の間略図を示す。

小角 X 線散乱 (SAXS) および超小角 X 線散乱 (USAXS) 測定は、SPRING-8 フロンティアアソフトマター開発専用ビームラインの BL03XU 第二実験ハッチで行なった⁽¹³⁾。検出器には PILATUS 1M を用いた。測定における波長は SAXS が 1.0\AA 、USAXS が 2.0\AA であり、カメラ長は SAXS が約 2.0m 、USAXS が約 8.0m であった。

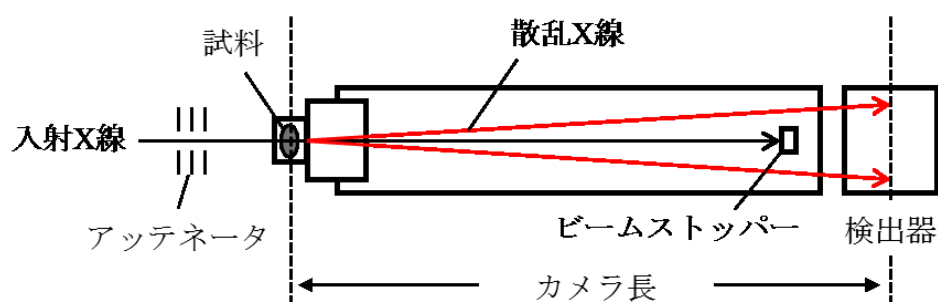


Fig. 1 SAXS/USAXS 測定の概略図

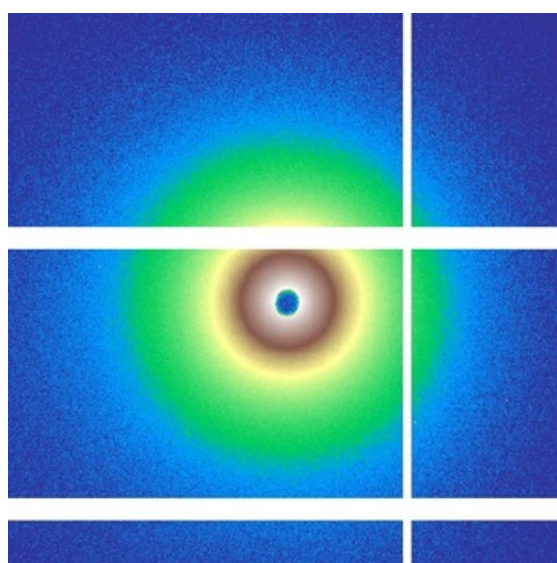


Fig. 2 典型的な SAXS/USAXS の二次元散乱パターン

Fig.2 に示す二次元散乱パターンは解析ソフト NIKA⁽¹⁴⁾を用いて円環平均し、バックグラウンドの補正を経て、 $I(q)$ プロファイルへの変換を行った。ここで示される q は散乱ベクトルで以下の式で表される。

$$q = (4\pi/\lambda) \sin \theta \quad (4)$$

ここで、 2θ は散乱角、 λ は波長を表す。

小角 X 線散乱 (SAXS) では、 $0.05 \text{ nm}^{-1} < q < 2 \text{ nm}^{-1}$ の nm スケールの大きさを観測することができ、散乱プロファイルから CB の表面構造についての情報が得られる。超小角 X 線散乱 (USAXS) では SAXS で観測される構造よりも大きいミクロンスケールの大きさを観測することができ、その散乱プロファイルからは CB 凝集構造についての情報が得られる。

例として Fig.3 に溶媒キャスト膜の USAXS、SAXS の散乱光強度を q に対して両対数プロットした結果を示す。この図において、USAXS の散乱プロファイルは、 $q=0.01 \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ の領域で SAXS 散乱プロファイルに重なるようにシフトしてある。

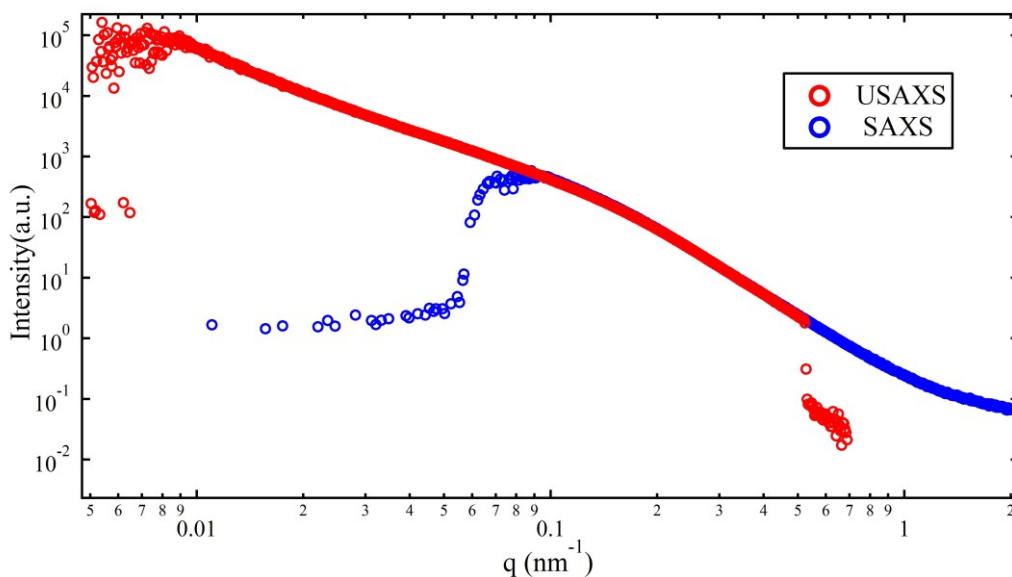


Fig. 3 典型的な SAXS/USAXS 散乱プロファイル

2-6 動的粘弾性測定

国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS）所有のアントンパール社製レオメーター MCR302 を用いて動的粘弾性測定を行った。動的粘弾性測定では試料に時間によって変化する剪断を与えて、それによって発生する応力を測定することにより、試料の力学的な性質を評価することができる。

本研究では、2-2 の手順に従って調製した直径 25 mm、厚さ 0.1 mm の溶媒キャスト膜をホットプレスで直径 8 mm、厚さ 1.0 mm のディスク状に成形したものを試料として用いた。専用の治具を用いて測定装置に固定したディスポーザブルプレートに試料をセットし、8 mm の平行プレートを用いて、測定温度 170°C、ギャップ 0.6 mm に測定条件を設定した。温度制御には対流式オープン型温度制御システム CTD450 を用いた。

試料に印加するひずみを 0.1% に固定し、角速度を 0.1 ~ 100 rad/s まで変化させる周波数分散と角速度を 1 Hz に固定し、0.01 ~ 100% までのひずみを試料に印加するひずみ分散の 2 種類の測定手法にて貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' 、損失正接 $\tan\delta$ を測定した。

第3章 結果

3-1 吸着量測定結果

各分散媒中における 25℃での CB に対する PS の吸着等温線を Fig.3 に示す。

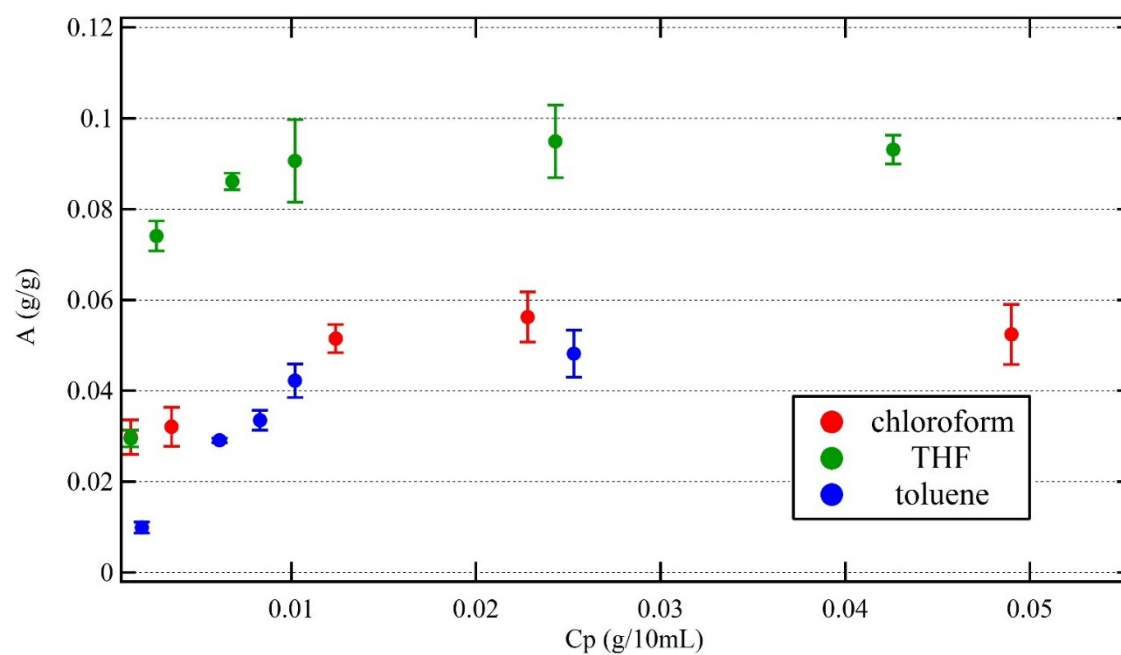


Fig. 3 各分散媒中における 25℃での CB に対する PS の吸着等温線

吸着等温線のプラトー領域における吸着量を飽和吸着量とし、各分散媒における飽和吸着量を Table 4 に示す。

Table 4 CB 1g に対する PS 飽和吸着量 (g/g)

クロロホルム	0.0524
THF	0.0912
トルエン	0.0482

CB に対する PS 吸着量は分散媒によって異なる値を示した。

実験に用いた分散媒の中で、PS の飽和吸着量は THF を分散媒とした場合が最も多く、トルエンの場合で最も少なかった。

3-2 サスペンション状態の目視観察

試料は 3-1 に従って調製し、分散媒に PS を加えていない溶媒のみと PS 溶液を使用した CB 添加量 2.7 vol% のサスペンションを準備した。CB サスペンションの目視観察結果を Fig.4~9 に示す。

分散媒に溶媒のみを用いた CB サスペンションについて、クロロホルムの系は 120 時間以上安定性が保たれていた。THF、トルエンの系では調製からそれぞれ 24 時間後、1 時間後でほとんどの CB が試験管の底部に沈降している様子が観察された。

分散媒に PS 溶液を用いた CB サスペンションについて、THF、トルエンの系は分散媒に溶媒のみを用いた CB サスペンションと比較して分散安定性が向上した。

分散媒に溶媒のみを用いた CB サスペンション

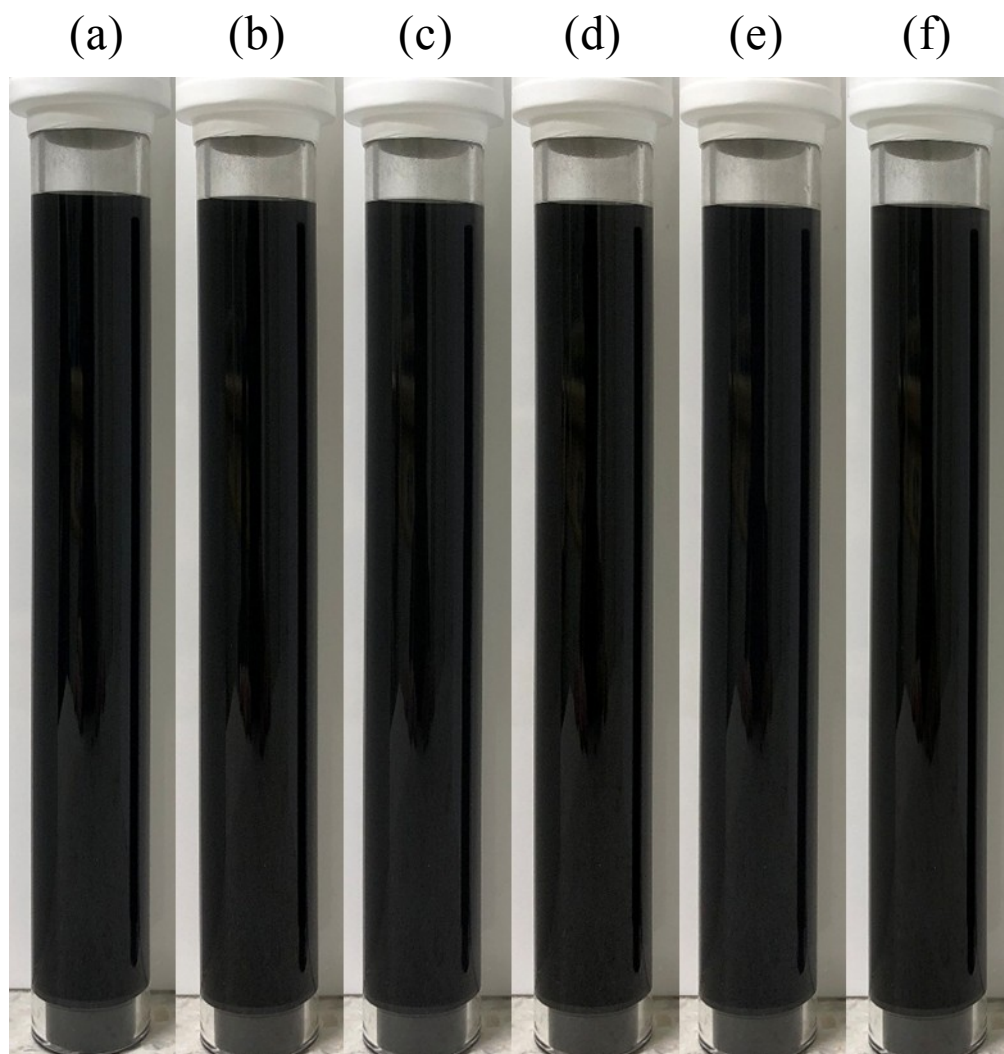


Fig. 4 分散媒にクロロホルムのみを用いた CB サスペンション安定性の目視観察結果

(a) 調製直後、調製から (b) 24 時間後 (c) 48 時間後 (d) 72 時間後 (e) 96 時間後 (f) 120 時間後

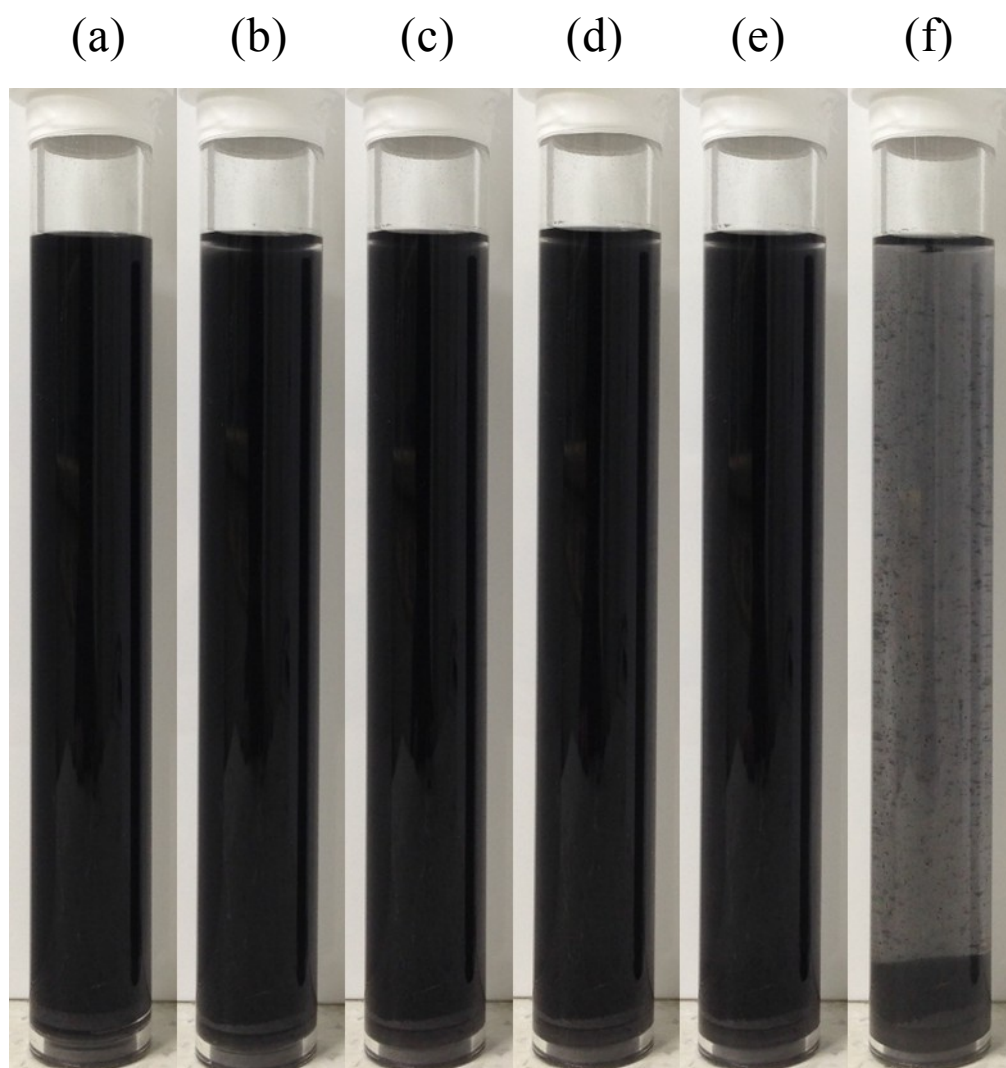


Fig. 5 分散媒に THF のみを用いた CB サスペンション安定性の目視観察結果

(a) 調製直後、調製から (b) 30 分後 (c) 1 時間後 (d) 2 時間後 (e) 4 時間後 (f) 24 時間後

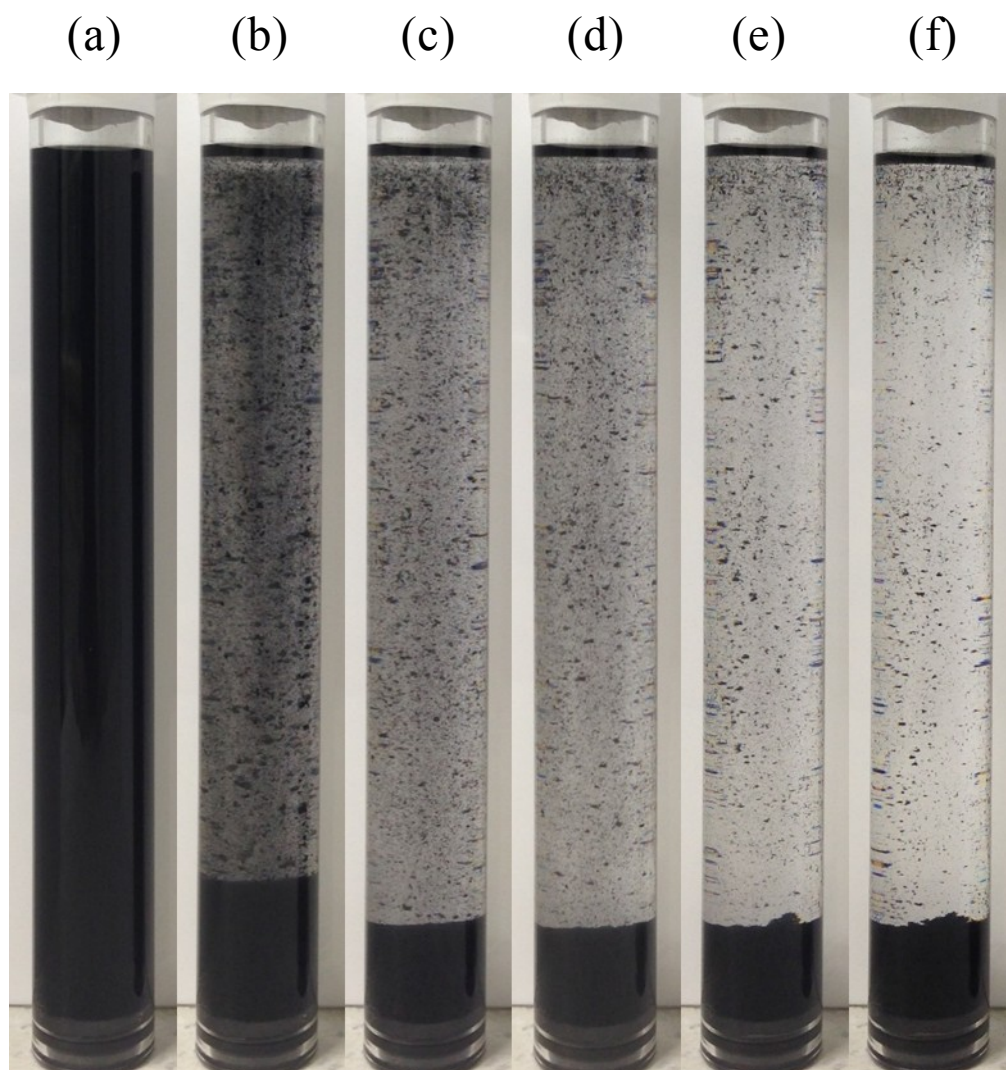


Fig. 6 分散媒にトルエンのみを用いた CB サスペンション安定性の目視観察結果

(a) 調製直後、調製から(b) 10 分後 (c) 30 分後 (d) 1 時間後 (e) 4 時間後 (f) 24 時間後

分散媒に PS 溶液を用いた CB サスペンション

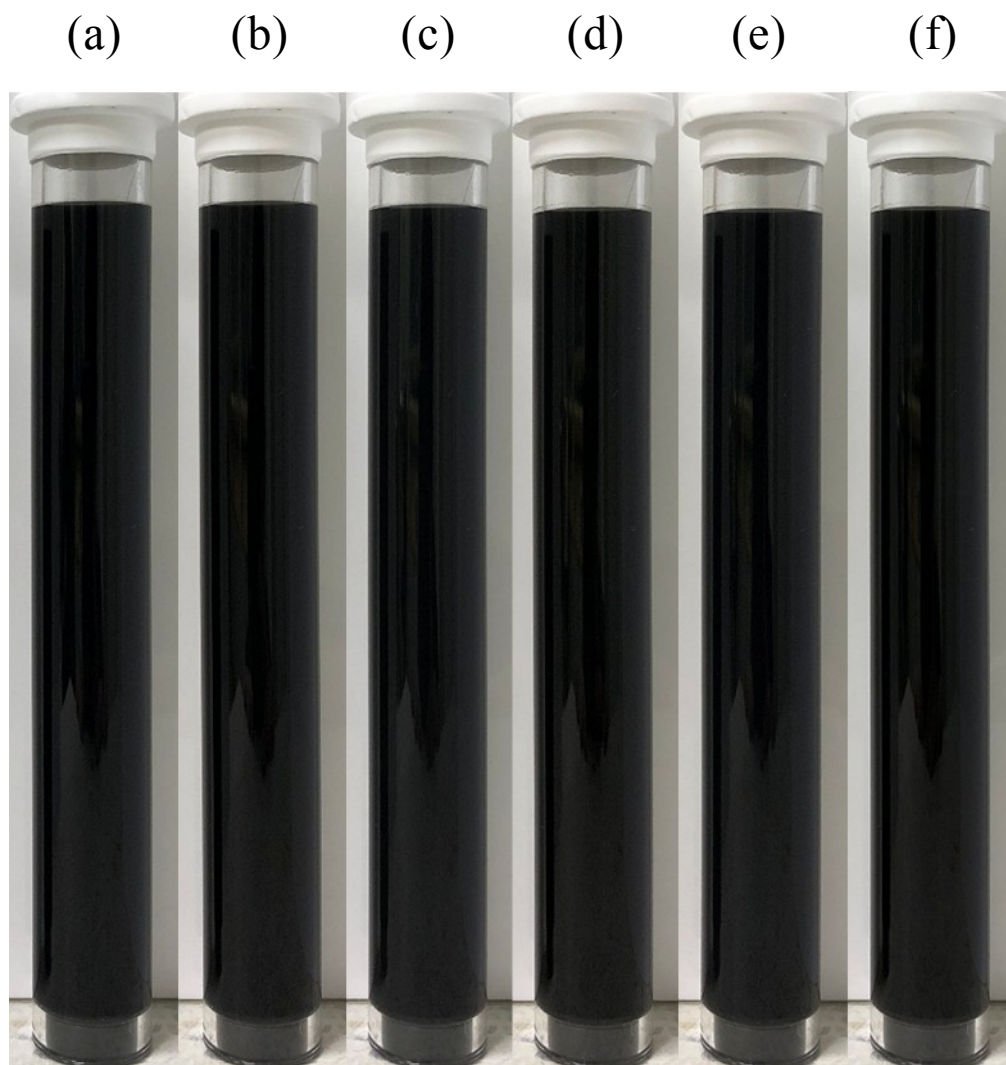


Fig. 7 分散媒に PS クロロホルム溶液を用いた CB サスペンション安定性の目視観察結果

(a) 調製直後、調製から (b) 24 時間後 (c) 48 時間後 (d) 72 時間後 (e) 96 時間後 (f) 120 時間後

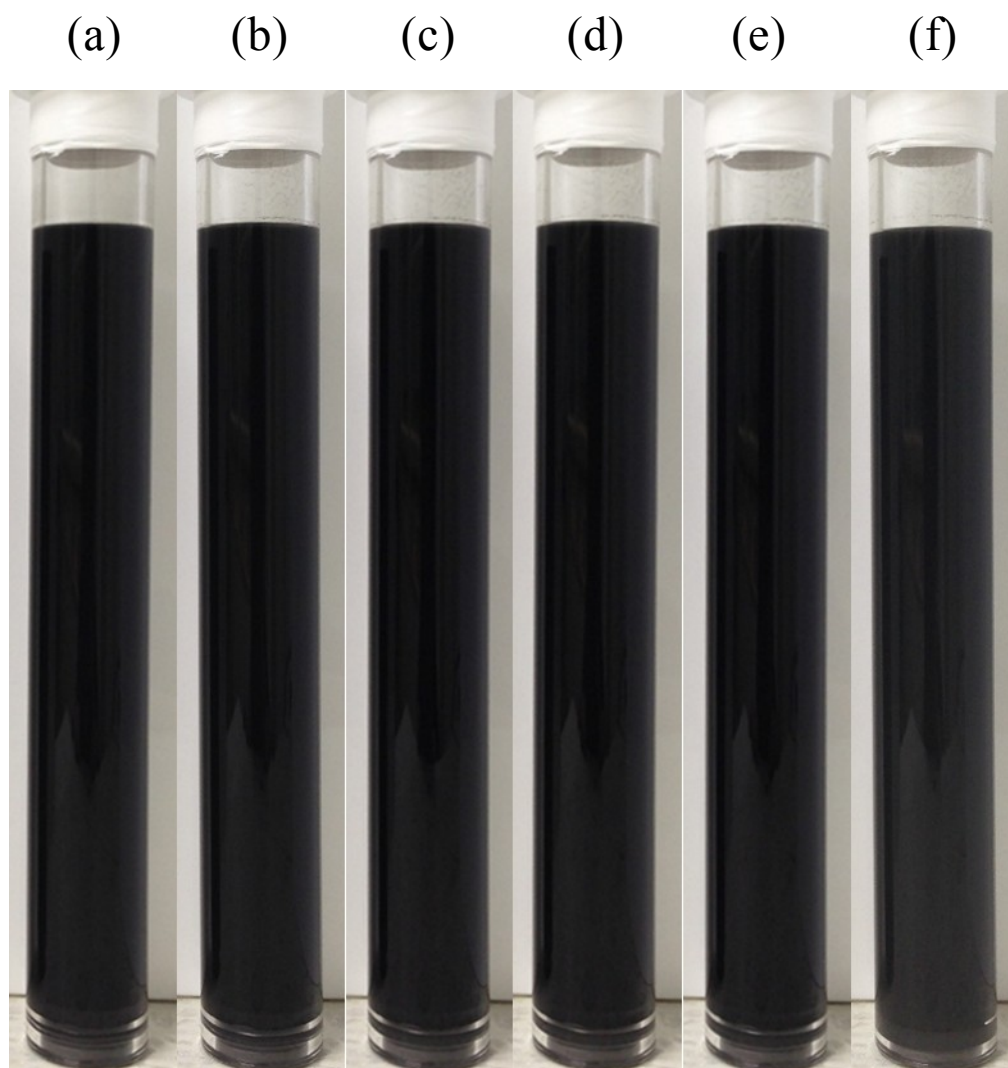


Fig. 8 分散媒に PS THF 溶液を用いた CB サスペンション安定性の目視観察結果

(a) 調製直後、調製から (b) 30 分後 (c) 1 時間後 (d) 2 時間後 (e) 4 時間後 (f) 24 時間後

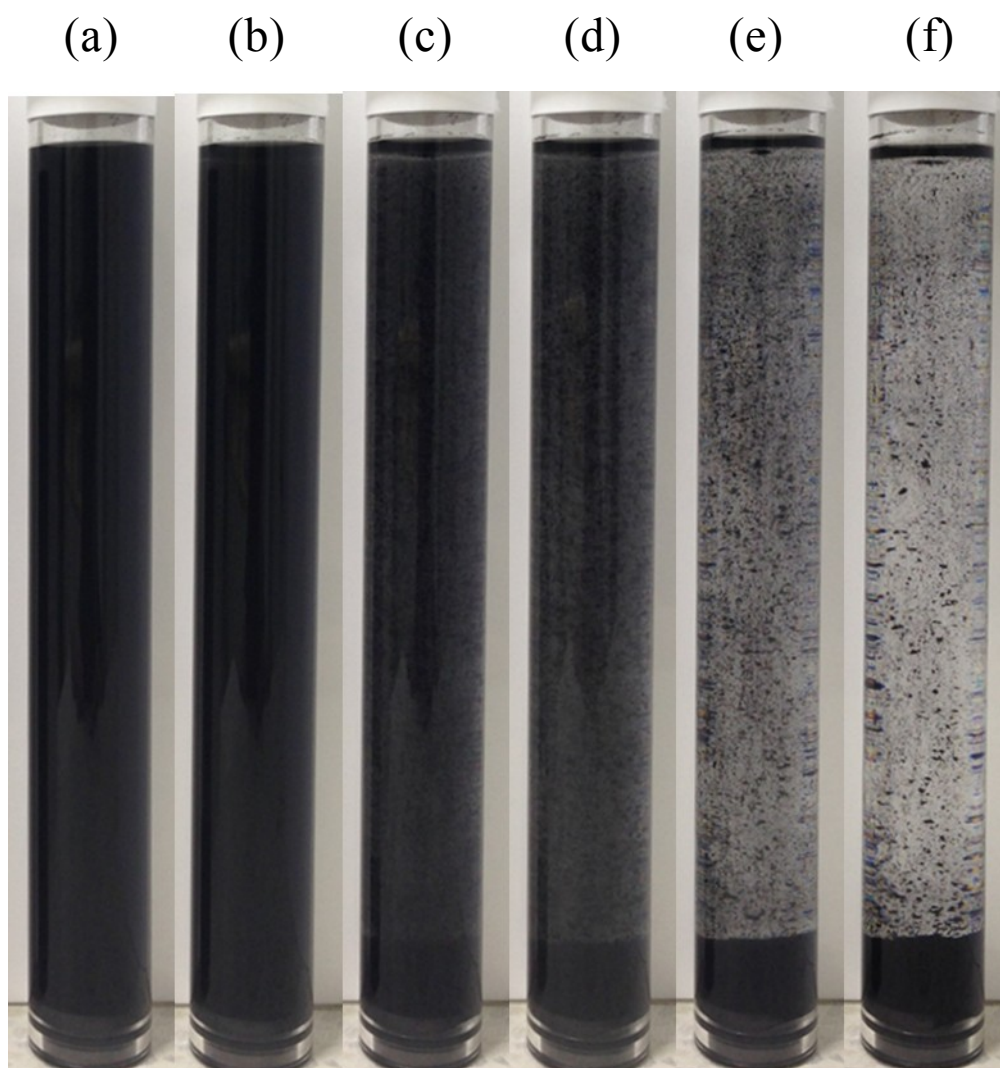


Fig. 9 分散媒に PS トルエン溶液を用いた CB サスペンション安定性の目視観察結果
(a) 調製直後、調製から(b) 10 分後 (c) 30 分後 (d) 1 時間後 (e) 4 時間後 (f) 24 時間後

3-3 分散媒中のカーボンプラックの分散状態の観察

試料は各分散媒 3mL に対して CB 0.003g を添加した CB サスペンションの液滴をコロジオン膜貼付銅グリッド上で乾燥させて調製した。Fig.10~15 に各分散媒中の CB の分散・凝集状態を示す。

分散媒に溶媒のみを用いた CB サスペンションについて、CB が形成する凝集体は分散媒にクロロホルムを用いた系で最も小さく、トルエンの系で最も大きなものであった。

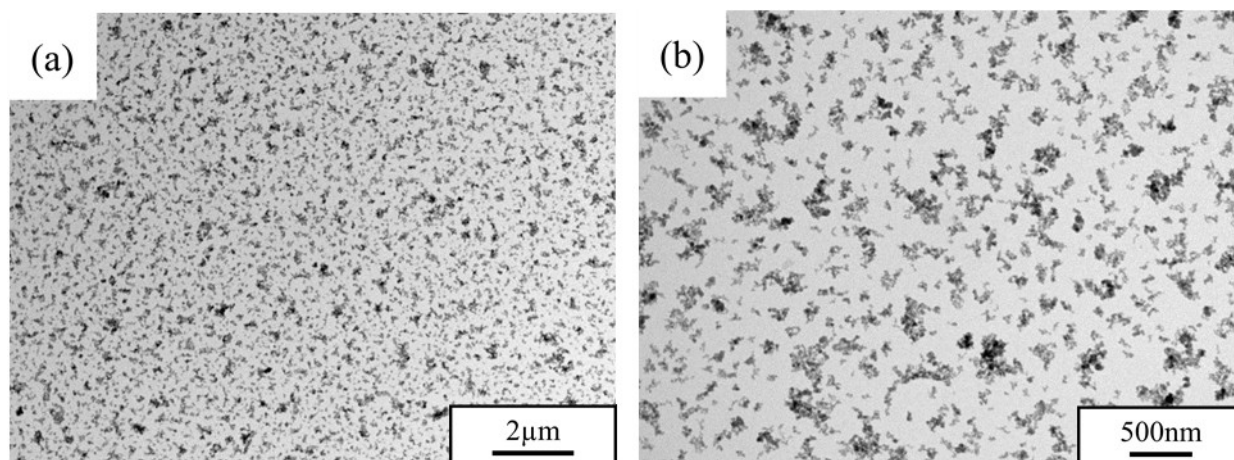


Fig. 10 クロロホルム中の CB の分散状態 (a) 倍率: 10k 倍 (b) 倍率: 30k 倍

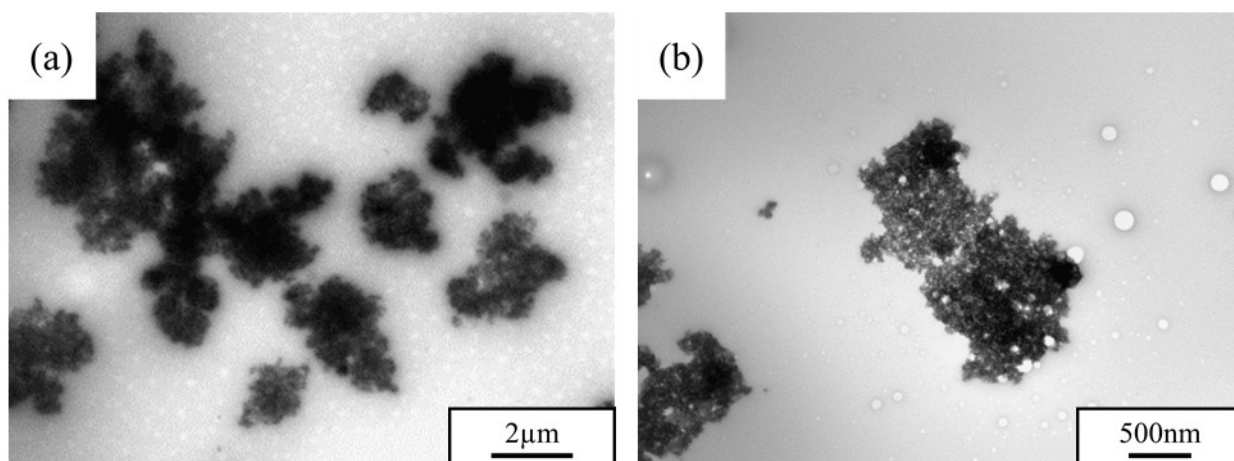


Fig. 11 PS クロロホルム溶液中の CB の分散状態 (a) 倍率: 10k 倍 (b) 倍率: 30k 倍

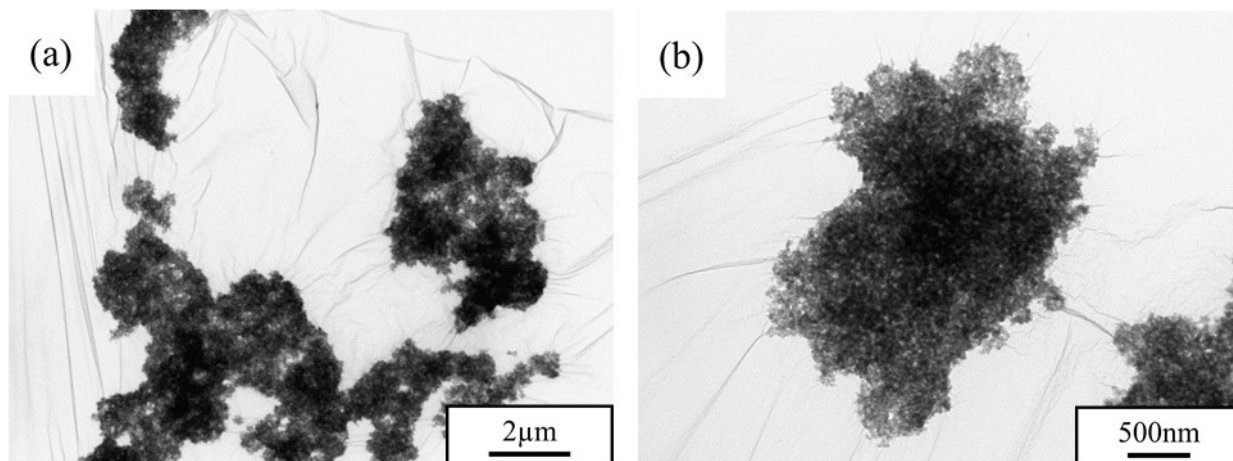


Fig. 12 THF 中の CB の分散状態 (a) 倍率: 10k 倍 (b) 倍率: 30k 倍

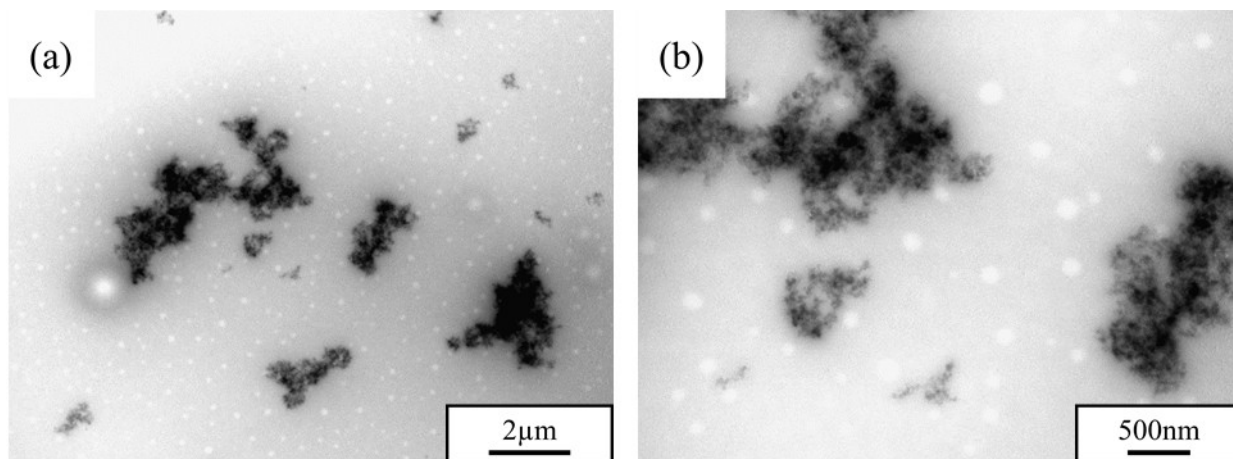


Fig. 13 PS THF 溶液中の CB の分散状態 (a) 倍率: 10k 倍 (b) 倍率: 30k 倍

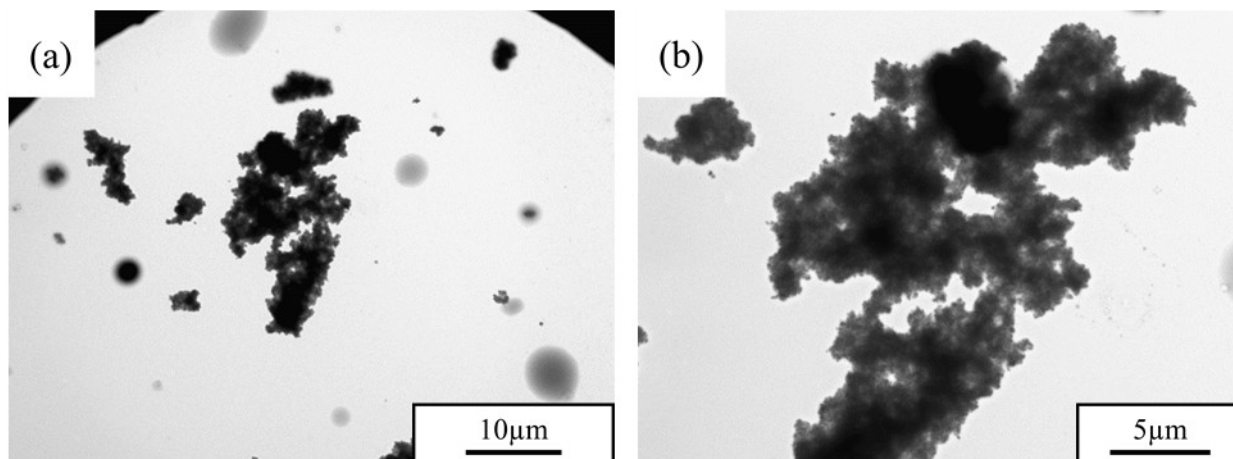


Fig.14 トルエン中の CB の分散状態 (a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍

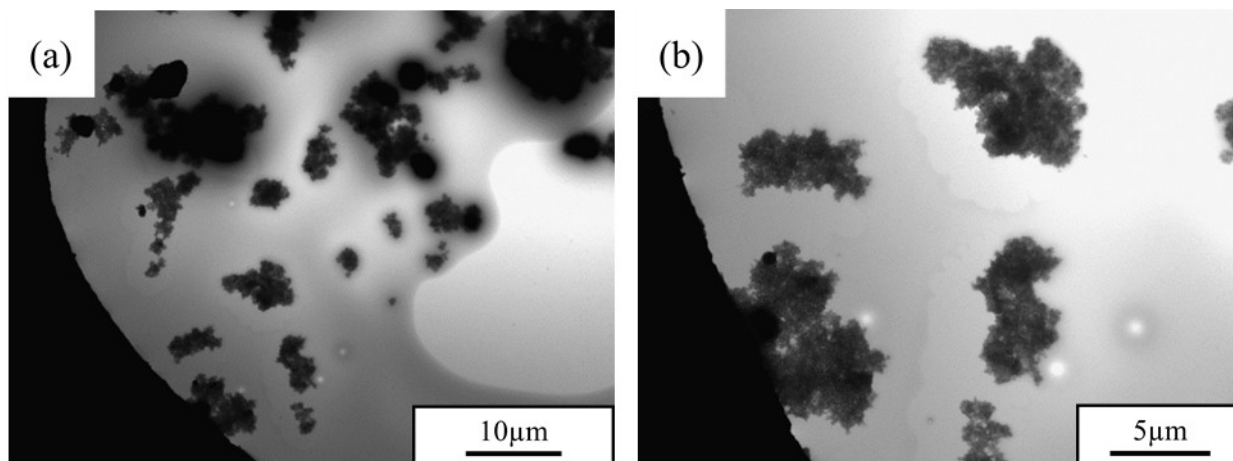


Fig. 15 PS トルエン溶液中の CB の分散状態 (a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍

3-4 溶媒キャスト膜の透過型電子顕微鏡観察の結果

2-4 の手順に従って作製した溶媒キャスト膜の超薄切片を TEM 観察試料とした。

Fig.16~Fig.30 に溶媒キャスト膜中の CB の分散状態の観察結果を示す。TEM 画像はコントラストの暗い部分が CB、明るい部分が PS を示す。

PS マトリックス中の CB の凝集・分散状態はキャスト溶媒により異なる結果を示した。TEM 観察結果により、クロロホルムの系では PS マトリックス下層に大きな凝集体が沈降し、上層には比較的小さな凝集体が広く分布している様子が観察された。THF の系では小さな凝集体が PS マトリックスに広く分布している様子が観察された。トルエンの系では大きくかさ高い凝集体が PS マトリックスに広く分布している様子が観察された。

あらかじめ PS を吸着させた CB を分散質とした場合、吸着量によって凝集体サイズが減少した。

PS マトリックスに対して 10 vol% の CB を添加した系でも同様の傾向が観察された。

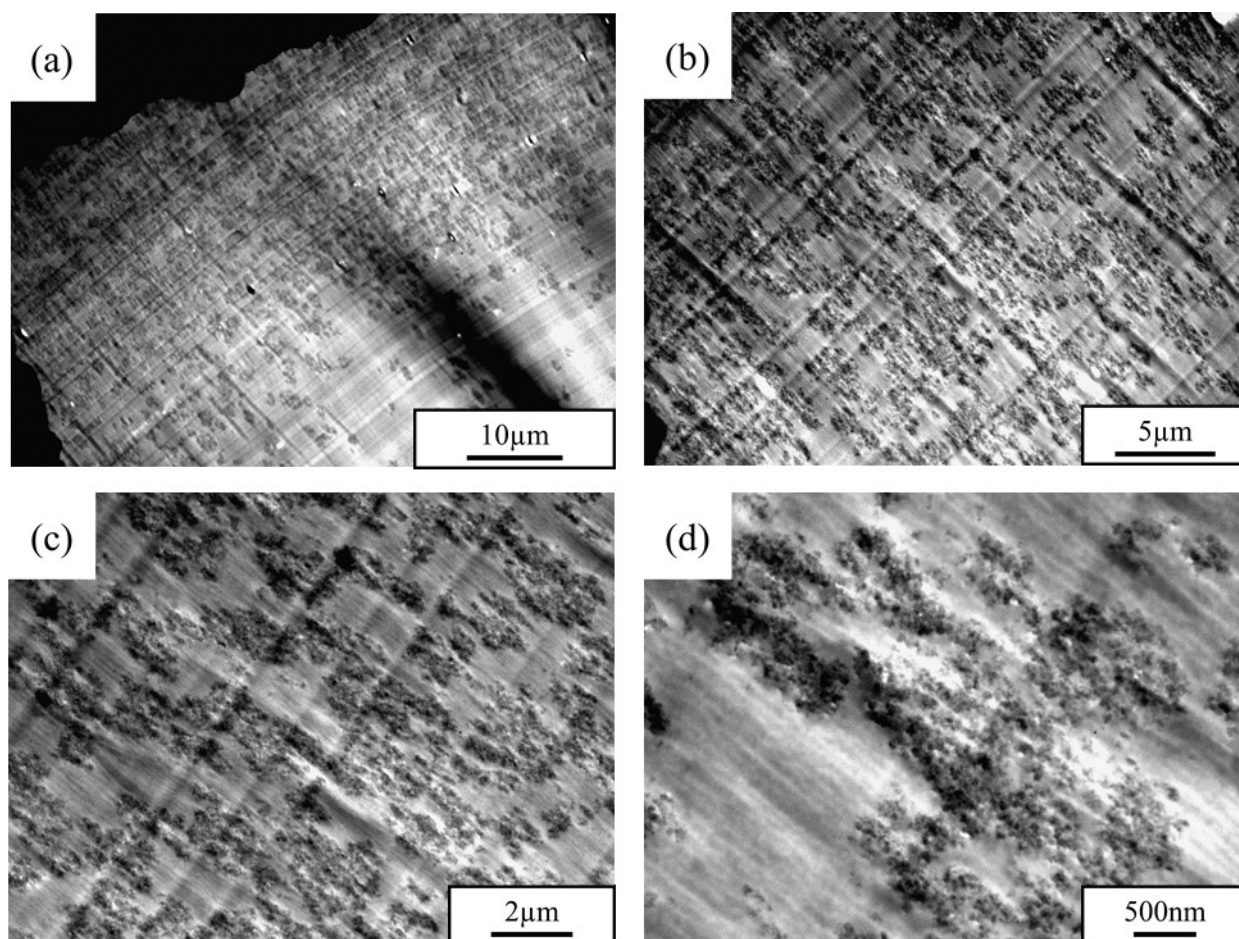


Fig. 16 キャスト溶媒にクロロホルムを用いた PS マトリックス中の CB (添加量:2.7vol%) の分散状態
PS 吸着量 0g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

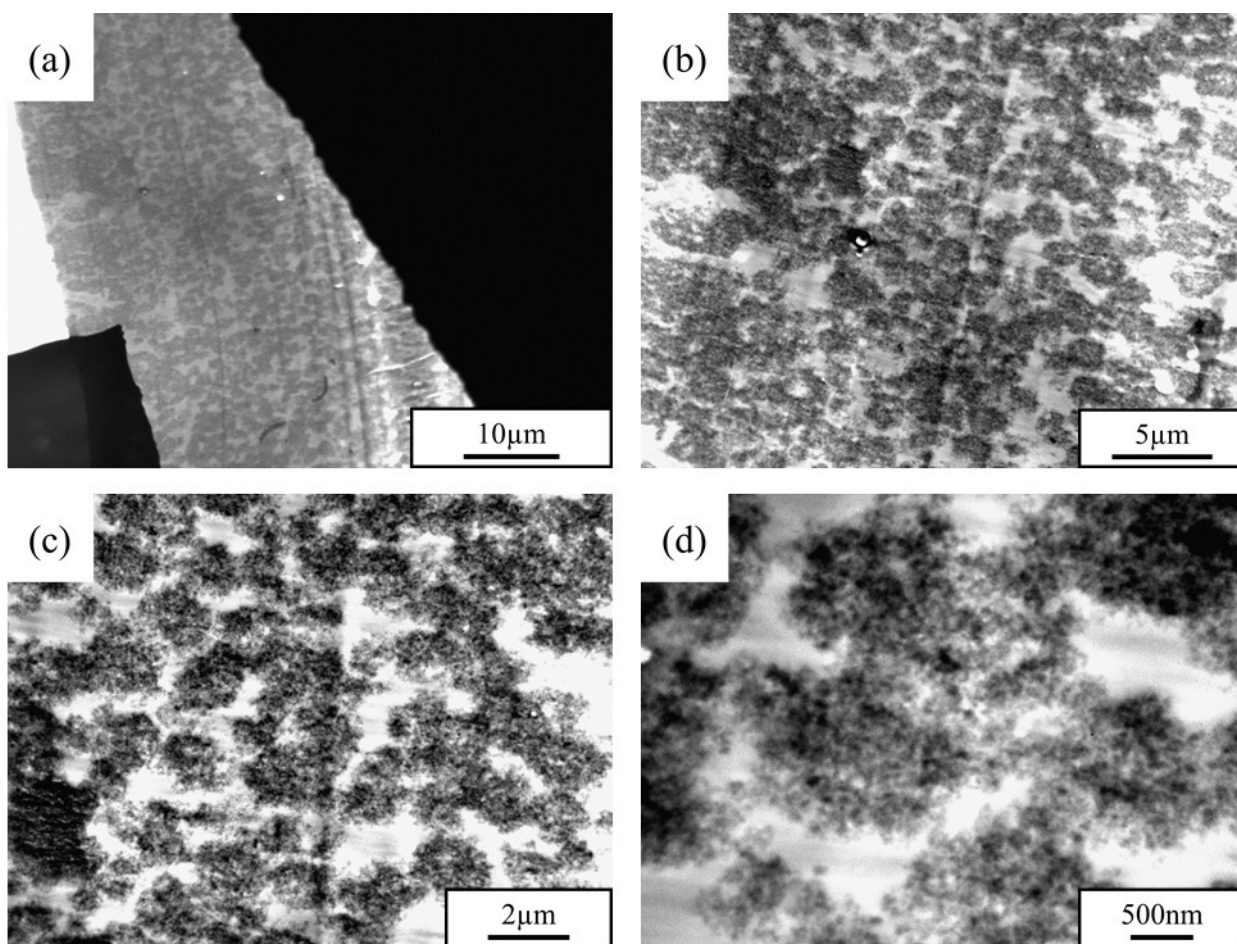


Fig. 17 キャスト溶媒にクロロホルムを用いた PS マトリックス中の CB (添加量:2.7vol%) の分散状態
PS 吸着量 0.032g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

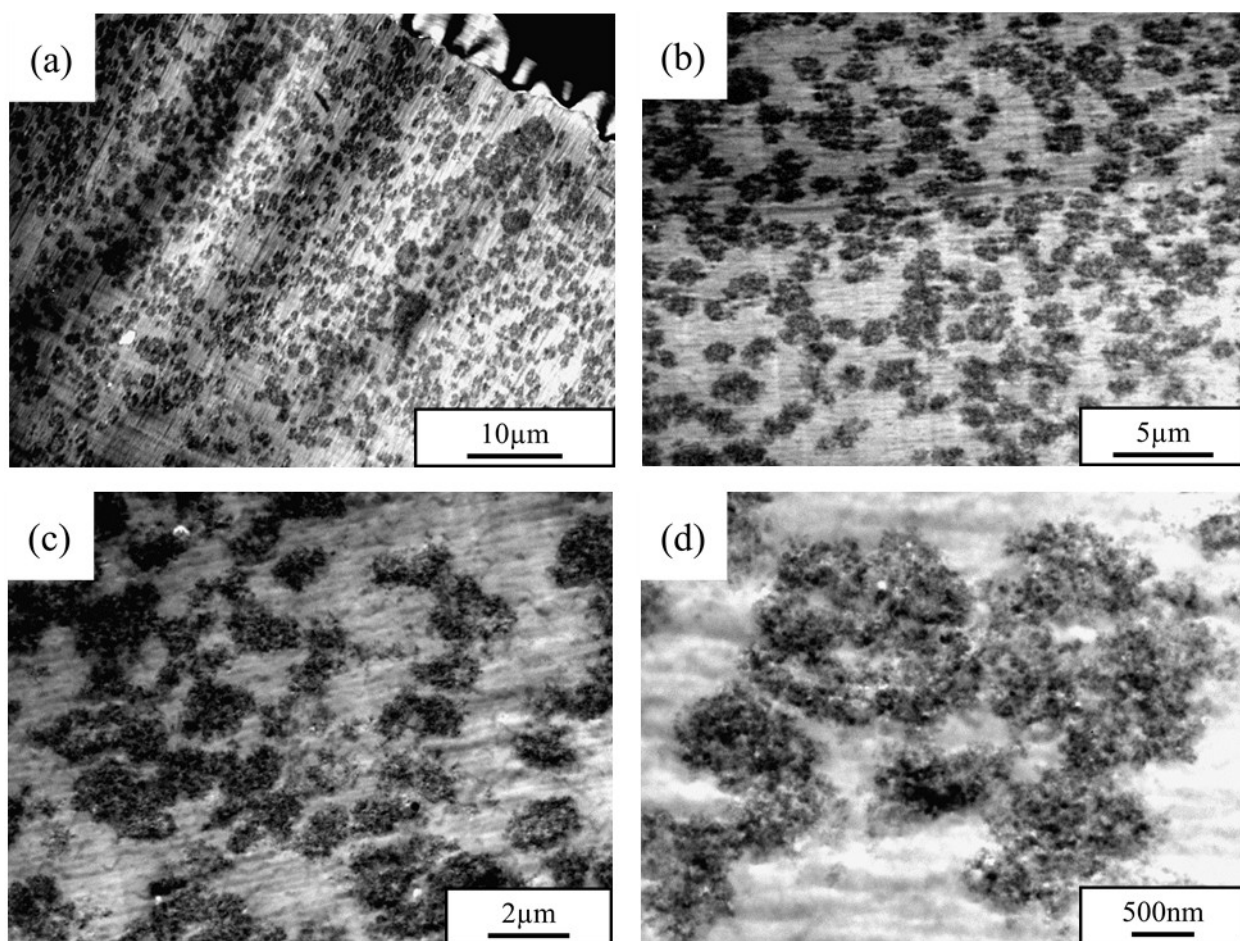


Fig. 18 キャスト溶媒にクロロホルムを用いた PS マトリックス中の CB (添加量:2.7vol%) の分散状態
PS 吸着量 0.052g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

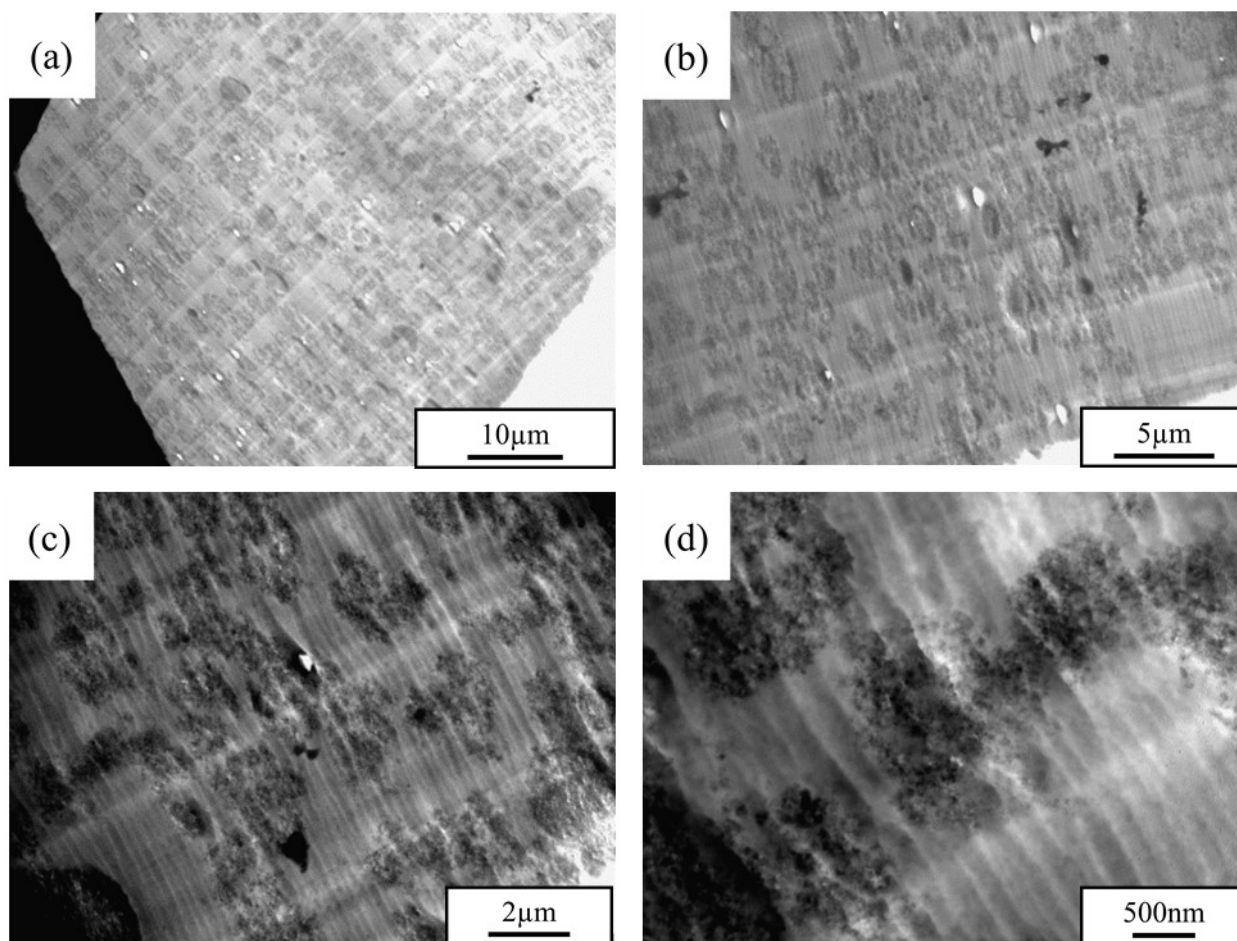


Fig. 19 キャスト溶媒にクロロホルムを用いた PS マトリックス中の CB (添加量:10vol%) の分散状態
PS 吸着量 0g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

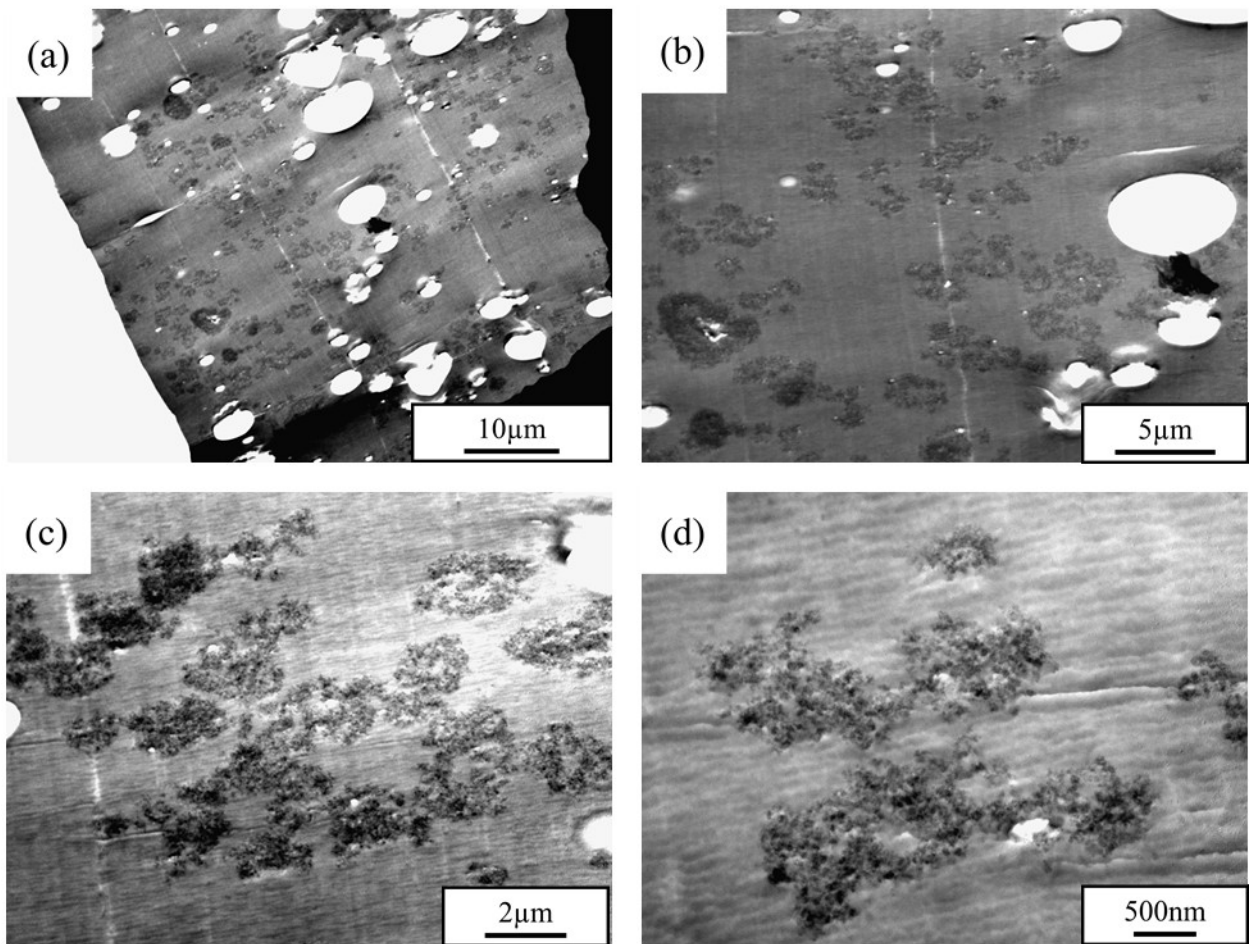


Fig. 20 キャスト溶媒にクロロホルムを用いた PS マトリックス中の CB (添加量:10vol%) の分散状態
PS 吸着量 飽和吸着量、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

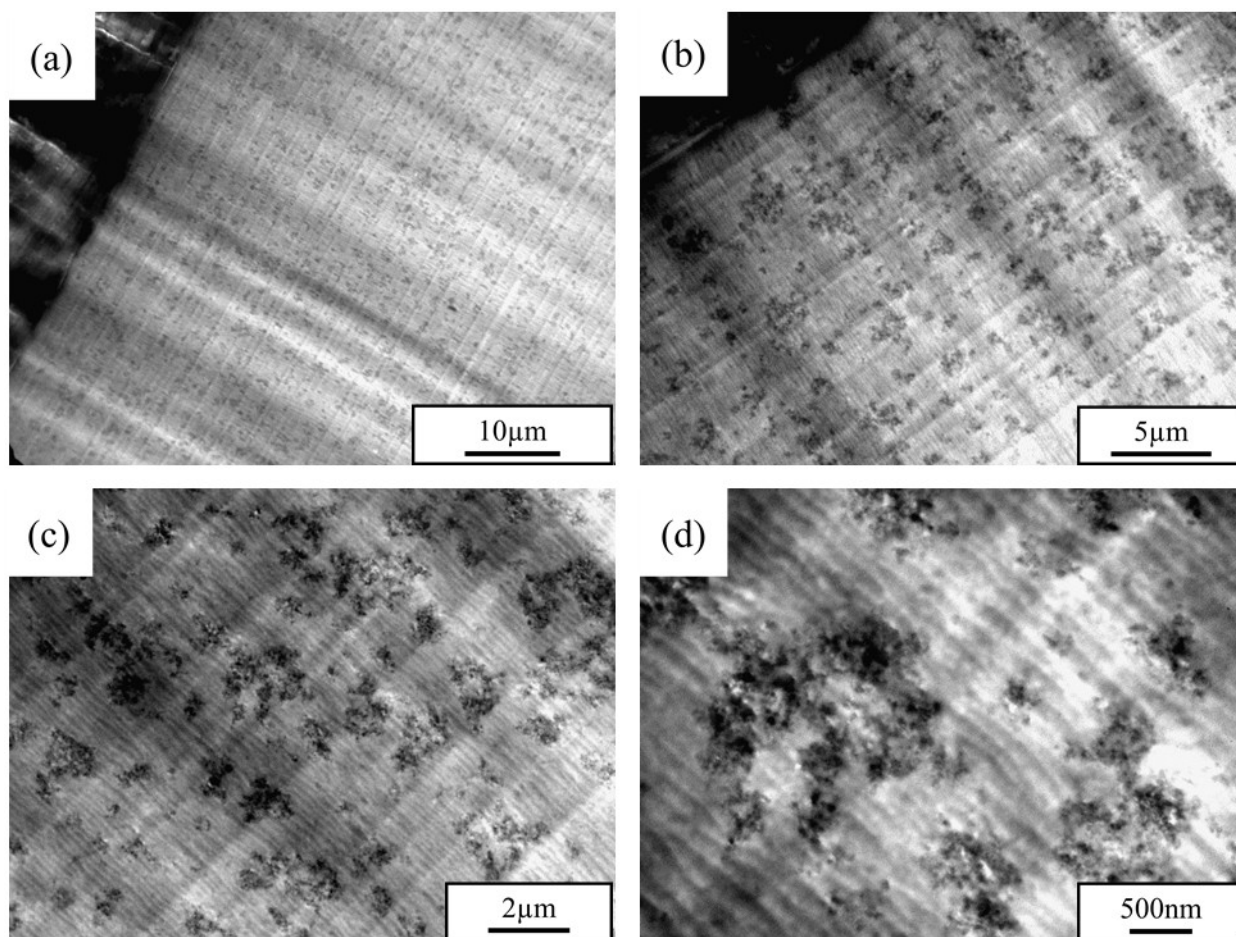


Fig. 21 キャスト溶媒に THF を用いた PS マトリックス中の CB (添加量:2.7vol%) の分散状態
PS 吸着量 0g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

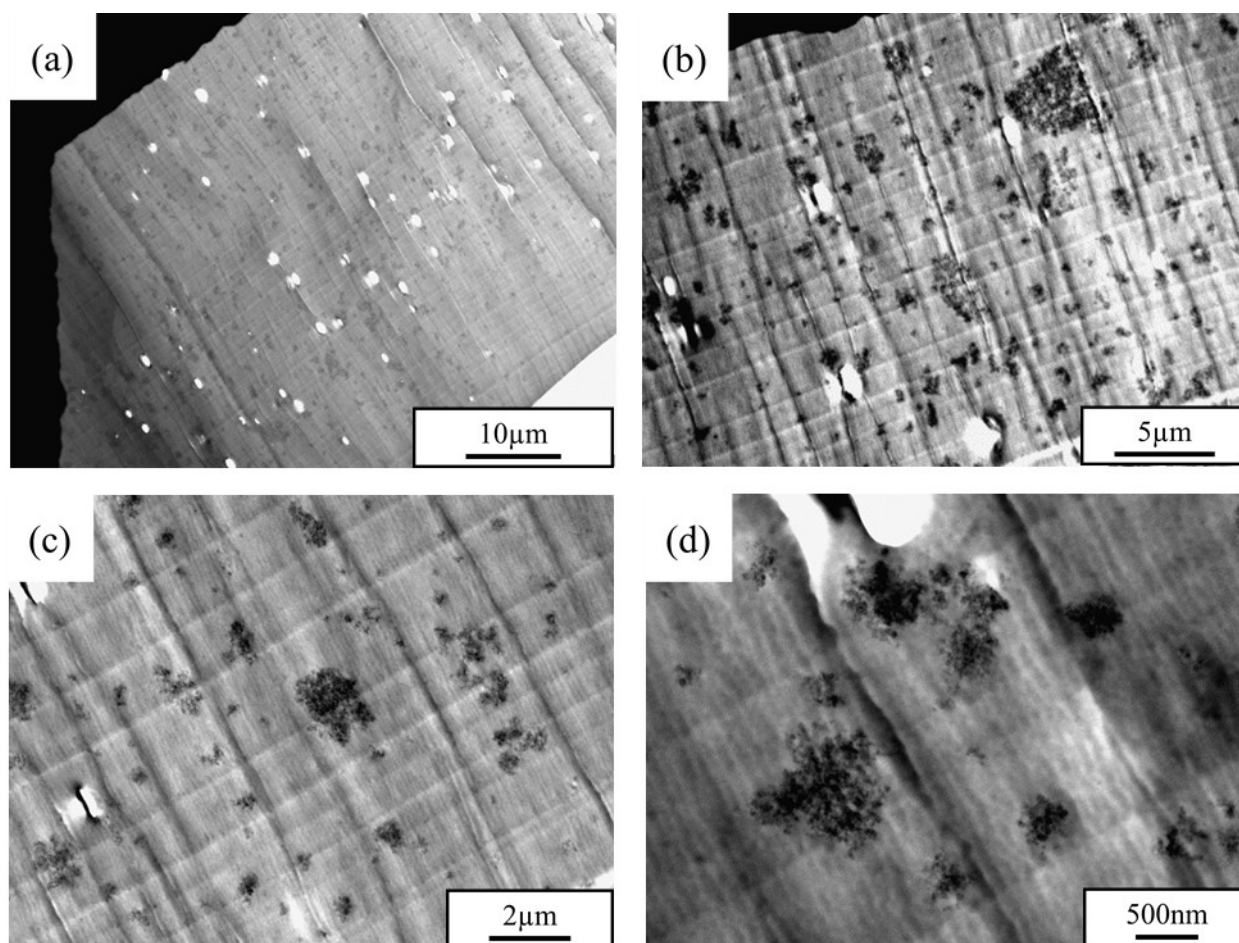


Fig. 22 キャスト溶媒に THF を用いた PS マトリックス中の CB (添加量:2.7vol%) の分散状態
PS 吸着量 0.074g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

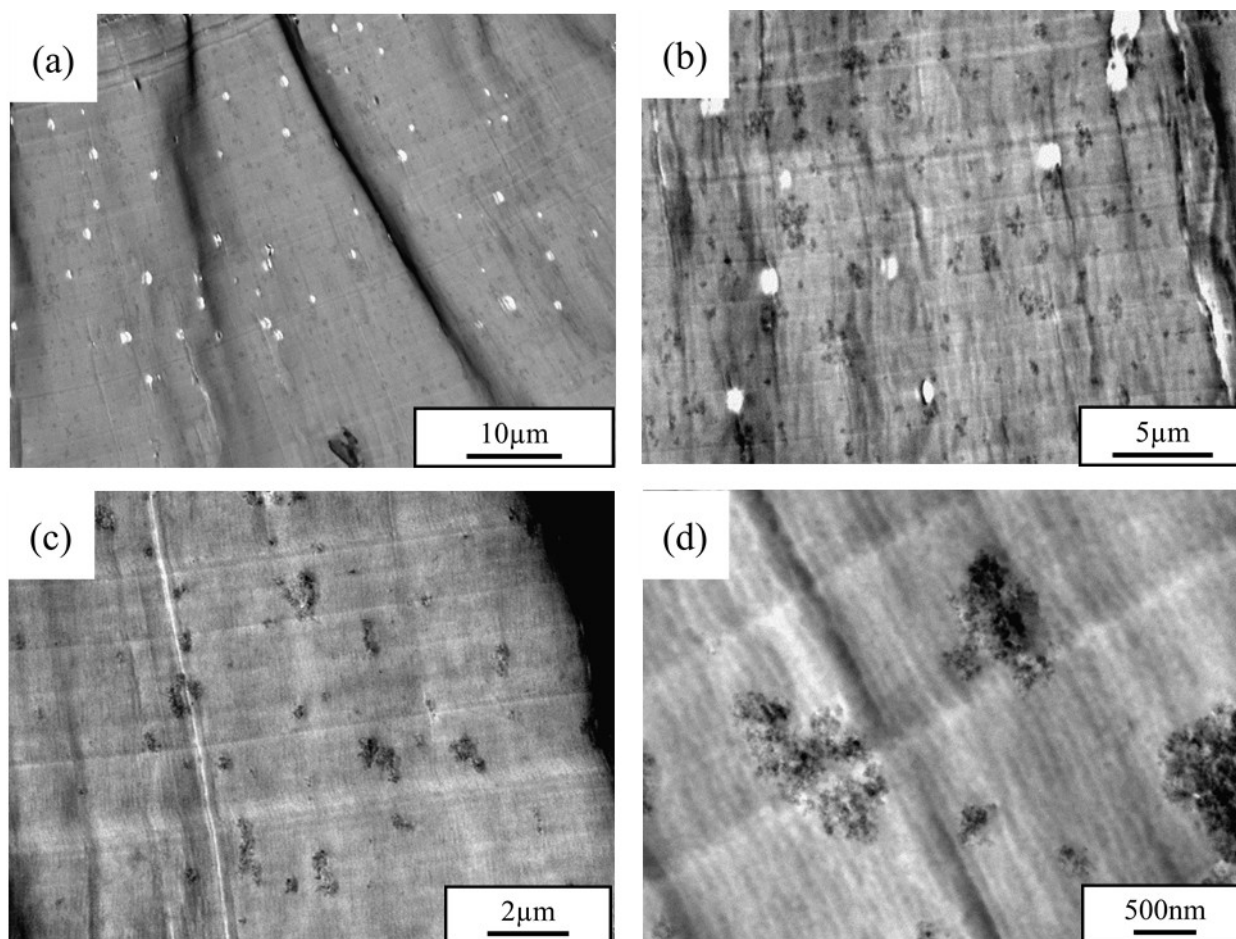


Fig. 23 キャスト溶媒に THF を用いた PS マトリックス中の CB (添加量:2.7vol%) の分散状態
PS 吸着量 0.091g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

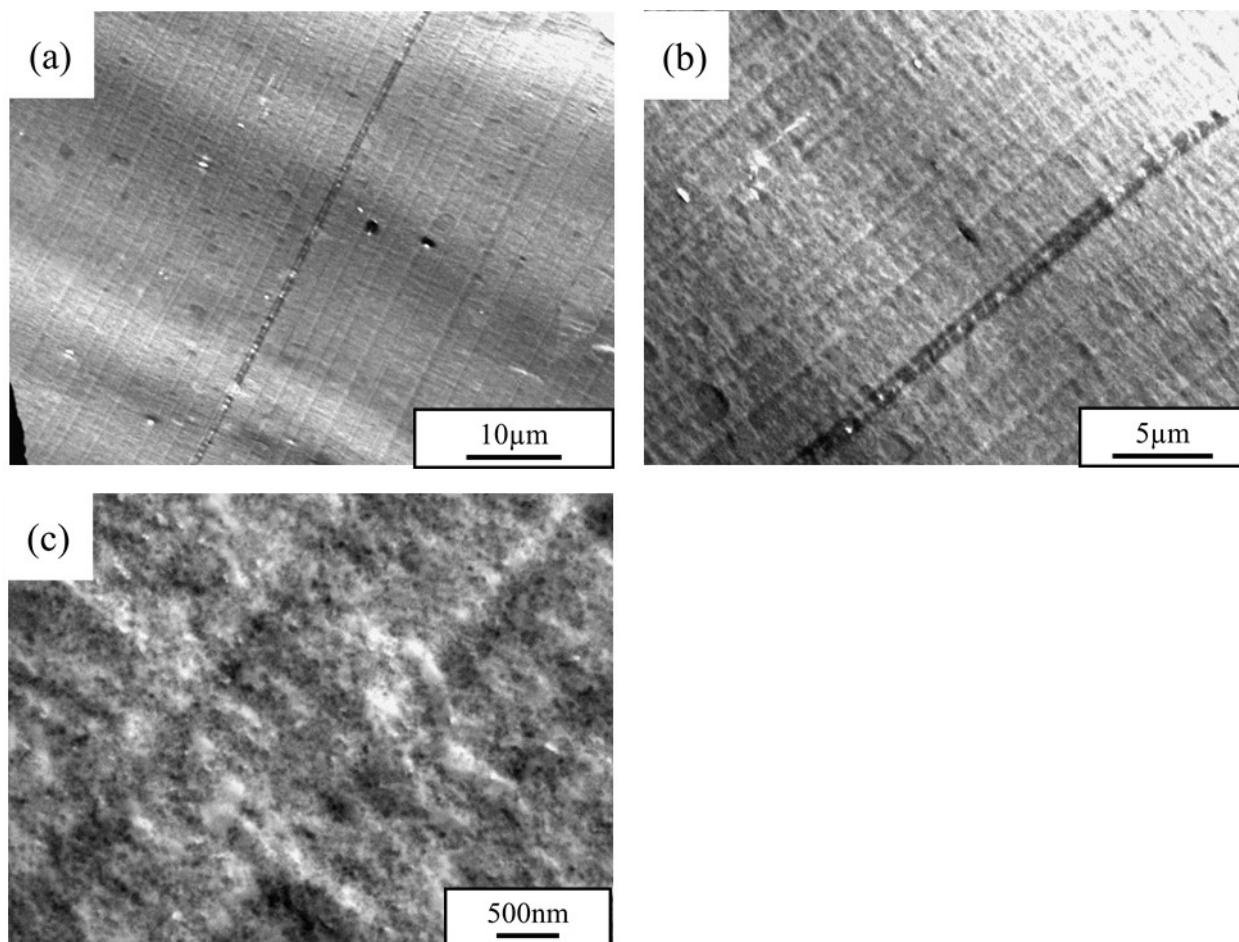


Fig. 24 キャスト溶媒に THF を用いた PS マトリックス中の CB の分散状態 (添加量:10vol%)
PS 吸着量 0g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 30k 倍

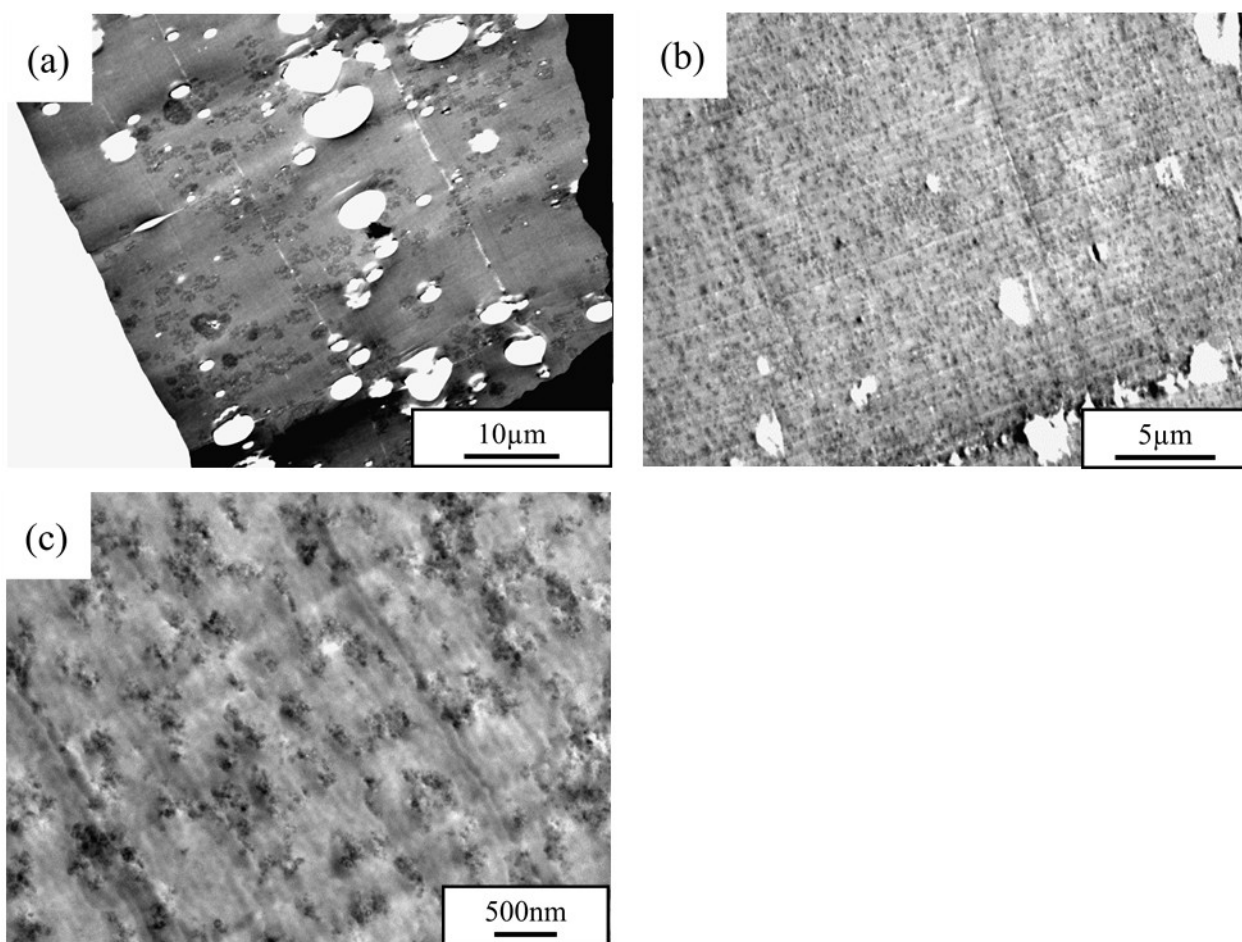


Fig. 25 キャスト溶媒に THF を用いた PS マトリックス中の CB (添加量:10vol%) の分散状態
PS 吸着量 飽和吸着量、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 30k 倍

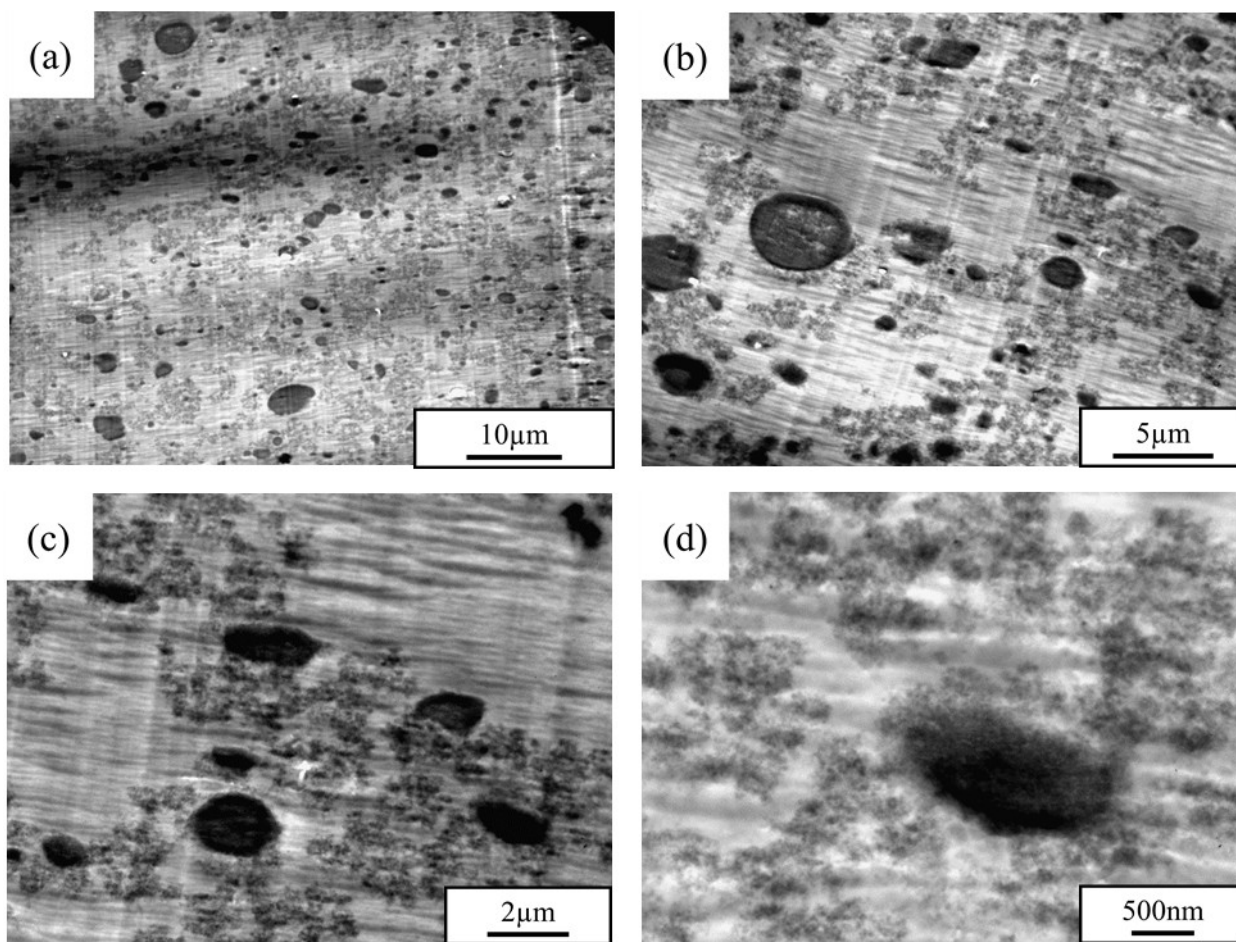


Fig.26 キャスト溶媒にトルエンを用いた PS マトリックス中の CB (添加量:2.7vol%) の分散状態
PS 吸着量 0g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

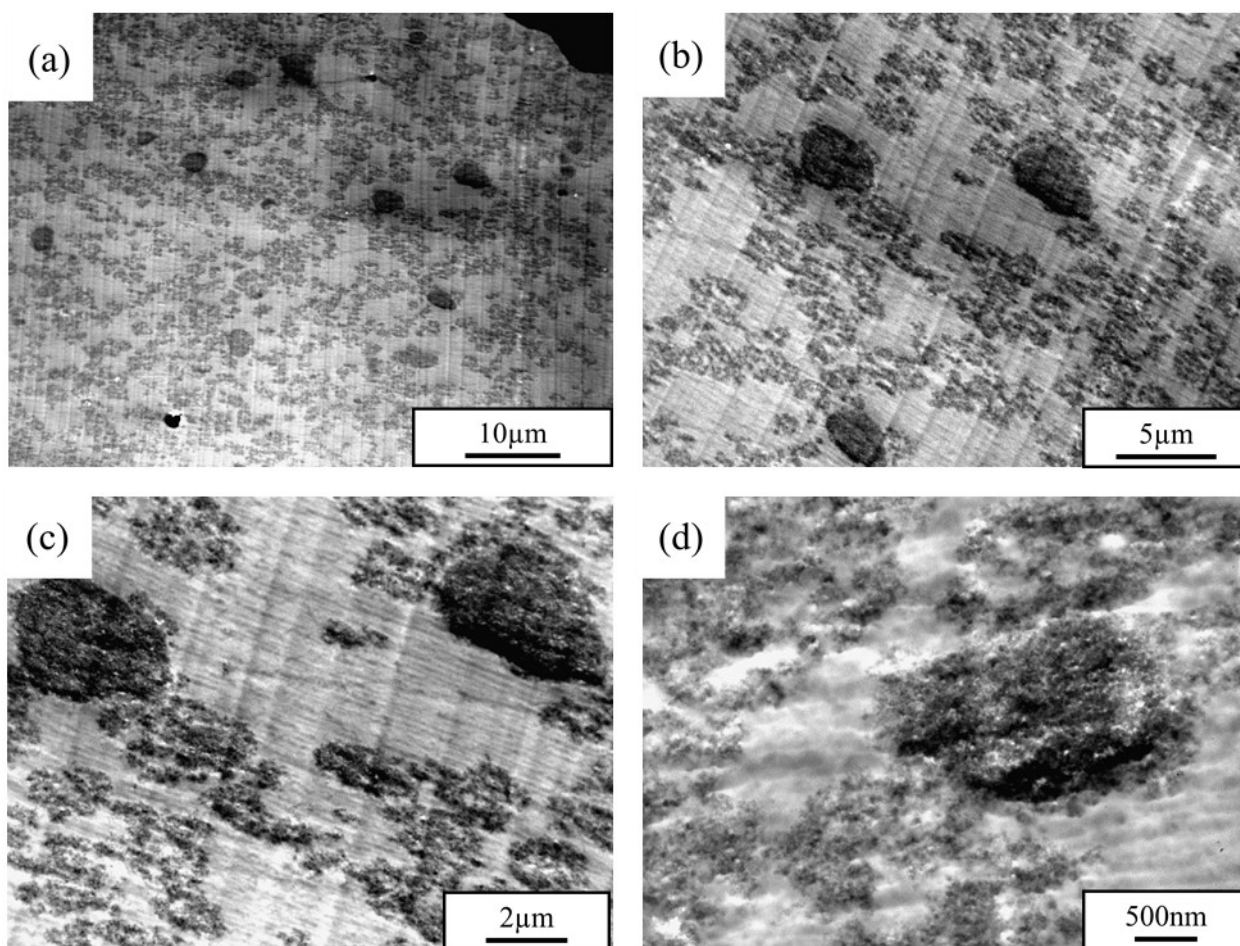


Fig. 27 キャスト溶媒にトルエンを用いた PS マトリックス中の CB (添加量:2.7vol%) の分散状態
PS 吸着量 0.029g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

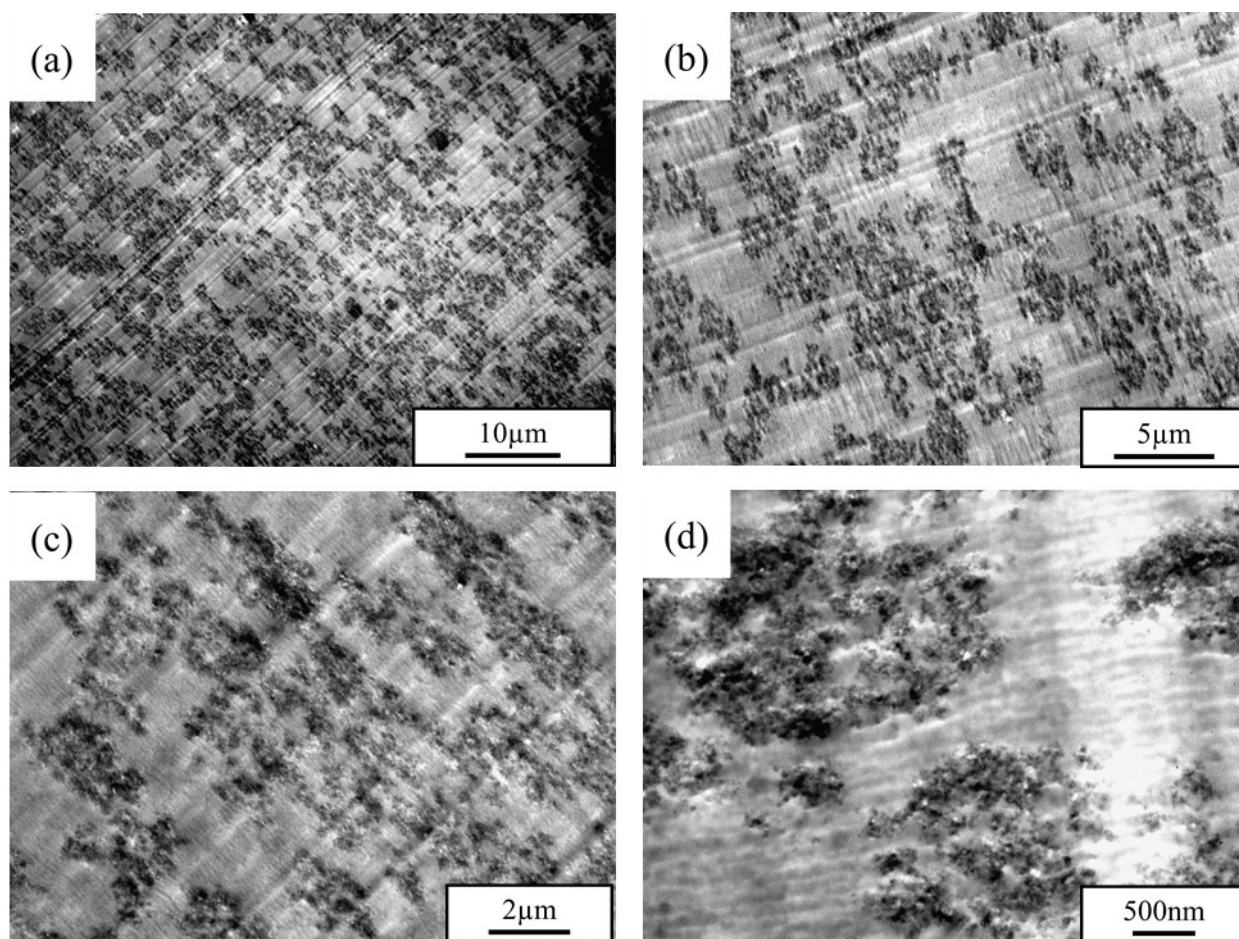


Fig. 28 キャスト溶媒にトルエンを用いた PS マトリックス中の CB (添加量:2.7vol%) の分散状態
PS 吸着量 0.048g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

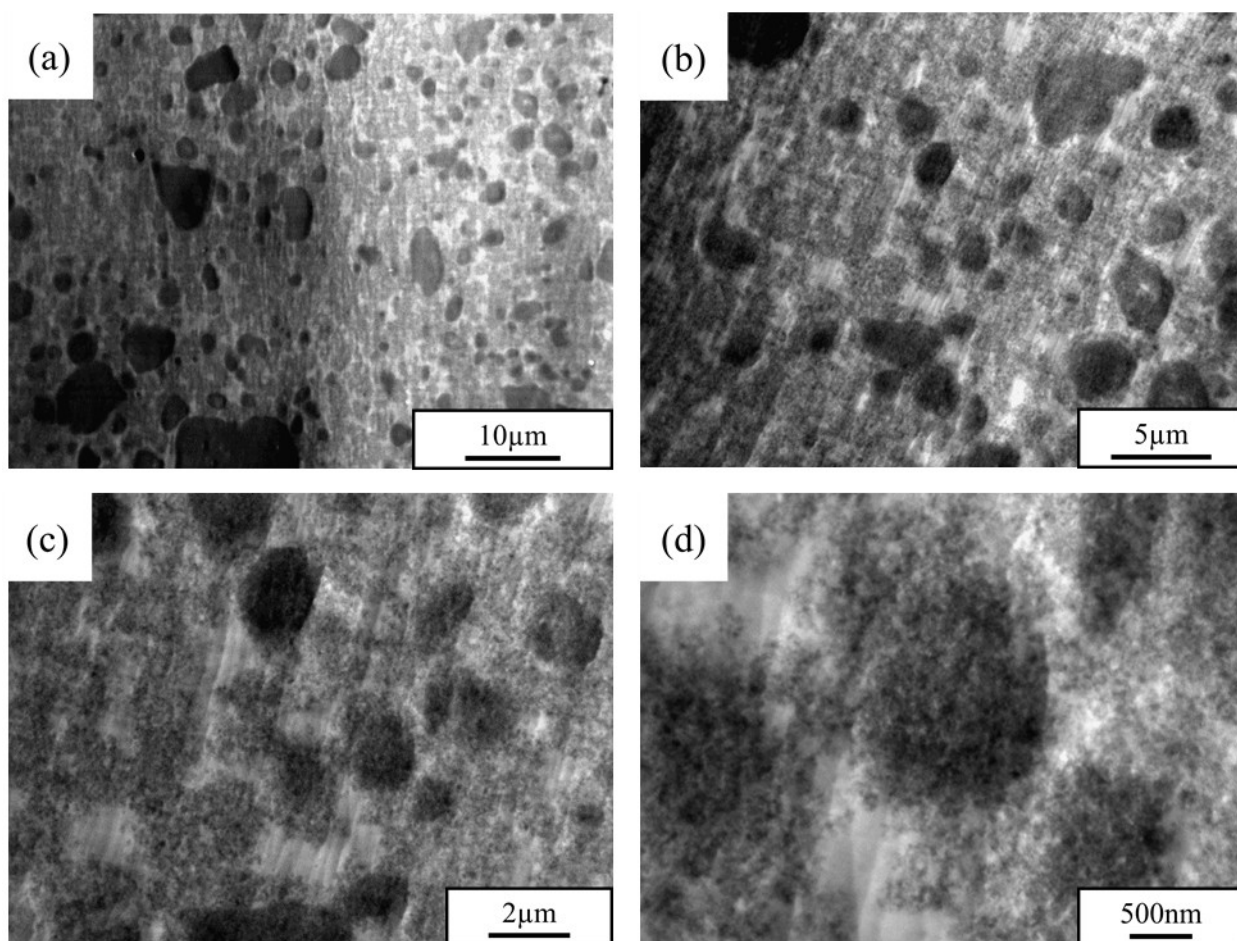


Fig. 29 キャスト溶媒にトルエンを用いた PS マトリックス中の CB (添加量:10vol%) の分散状態
PS 吸着量 0g/g、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍 (d) 倍率: 30k 倍

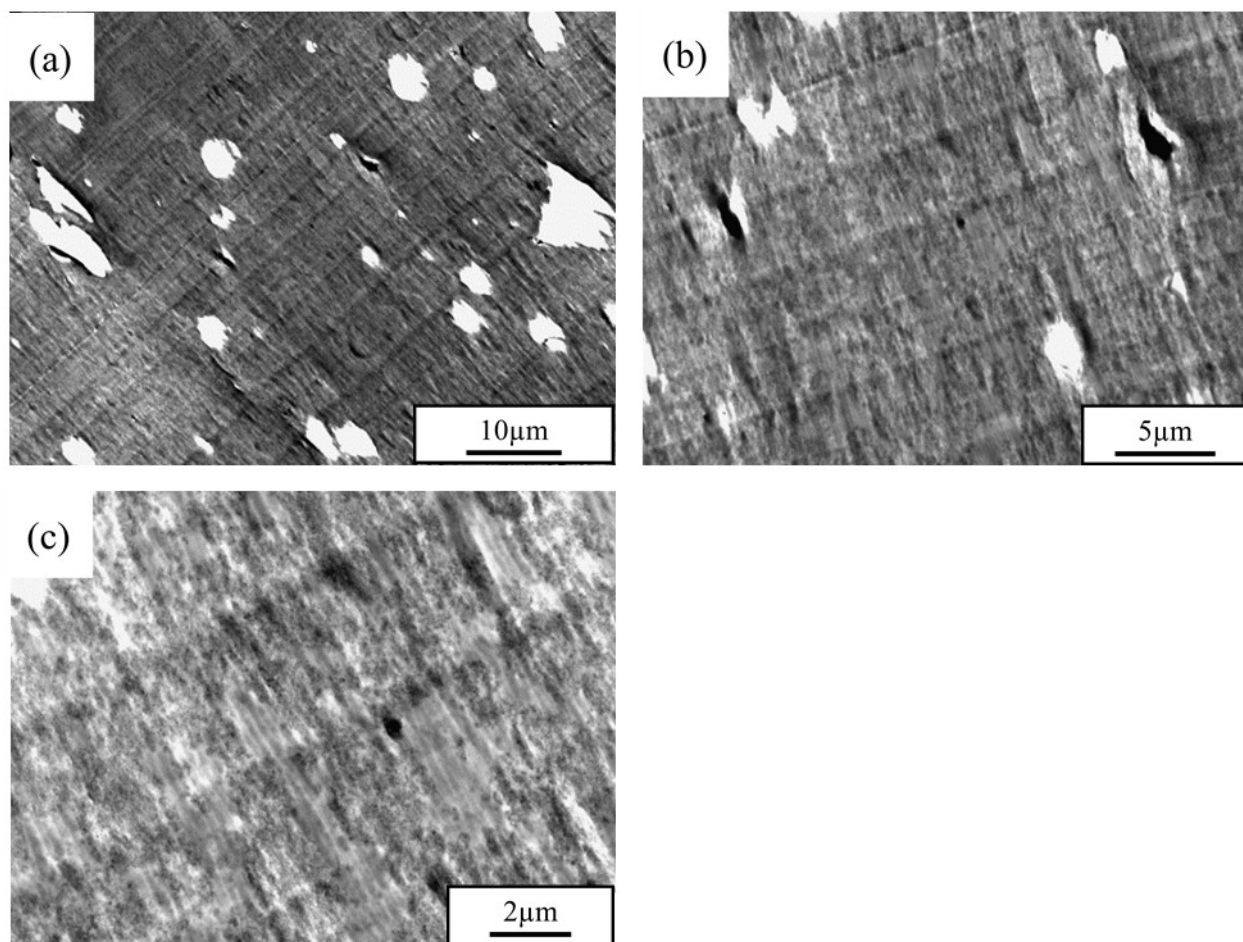


Fig. 30 キャスト溶媒にトルエンを用いた PS マトリックス中の CB (添加量:10vol%) の分散状態
PS 吸着量 飽和吸着量、(a) 倍率: 2k 倍 (b) 倍率: 5k 倍 (c) 倍率: 10k 倍

3-5 超小角および小角 X 線散乱測定の結果

分散媒の異なる CB サスペンションおよびそれらから作製した溶媒キャスト膜について、CB 凝集体のフラクタル次元などの微視的な構造を調べるために SPring-8 で SAXS、USAXS 測定を行った。試料として、異なるキャスト溶媒（クロロホルム、THF、トルエン）から調製した溶媒キャスト膜と分散媒（THF、トルエン）の異なる CB サスペンションを試料とした。また、クロロホルムは高い電子数密度によって X 線を透過しないことが予測できるので、クロロホルムを分散媒とした CB サスペンションは準備しなかった。

散乱プロファイルから質量フラクタル次元、表面フラクタル次元を見積もるために fitting を行った。Fitting 式として、Beaucage の統一式⁽¹⁵⁾を用い、式は次に従った。

$$I(q) = A \exp(-q^2 R_{gg}^2/3) q^{-p_1} + B \exp(-q^2 R_{gg}^2/3) + C \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) \times [erf(q R_{gg}/\sqrt{6})]^{3D_m} q^{-D_m} + D \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) + E [erf(q R_{ss}/\sqrt{6})]^{3(2d-D_s)} q^{-(2d-D_s)} \quad (5)$$

R_{ss} : 一次粒子径 R_{gg} : 二次粒子径 D_m : 質量フラクタル次元

D_s : 表面フラクタル次元 $A \sim E$: 比例定数

SPring-8 で行なった SAXS、USAXS 測定では二次粒子径 R_{gg} を見積もれる q 領域までカバーできないので、 $R_{gg} \rightarrow \infty$ とする。このとき、第三項の誤差関数も無視すれば、以下の式を得る。

$$I(q) = C \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) \times [erf(q R_{gg}/\sqrt{6})]^{3D_m} q^{-D_m} + D \exp(-q^2 R_{ss}^2/3) + E [erf(q R_{ss}/\sqrt{6})]^{3(2d-D_s)} q^{-(2d-D_s)} \quad (6)$$

R_{ss} 、 D_m 、 D_s 、 C 、 D 、 E を係数として回帰分析を行い、得られたデータのうち R_{ss} 、 D_m 、 D_s を評価した。

異なるキャスト溶媒から作製した溶媒キャスト膜の散乱プロファイルを Fig.31~36 に、分散媒の異なる CB サスペンションの散乱プロファイルを Fig.37 に示す。

溶媒キャスト膜およびサスペンションの SAXS/USAXS プロファイルの fitting より、一次粒径 R_{ss} 、質量フラクタル次元 D_m および表面フラクタル次元 D_s を求めた。

すべての散乱プロファイルの high- q 領域における傾きの変化は Fitting 式が想定する構造よりも高次の凝集構造に起因し、反対に low- q 領域では想定される構造よりも小さな構造を反映しているため Fitting 曲線がプロファイルから逸脱する。

R_{ss} は約 10nm と見積もられ、分散媒及び PS 吸着量の影響を受けないことが分かった。

溶媒キャスト膜中の CB は粉末状態のものと比較して小さな D_m 、 D_s を示した。

質量フラクタル次元 D_m について分散媒の違い及び PS 吸着量による顕著な差は見られなかったが、表面フラクタル次元について、全ての系において CB 表面の PS 吸着量の増加に伴う増大を示した。

一方で PS マトリックスに対して 10 vol% の CB を添加した系では吸着高分子の存在に起因する D_s の増大は見られず、質量フラクタル次元 D_m に分散媒の違いが反映された。

また、サスペンション試料についてトルエンを分散媒として用いた試料の SAXS 測定は実施できておらず、USAXS プロファイルで Fitting を行ったため、high- q 領域の傾きに起因する D_s が 2 を下回った。

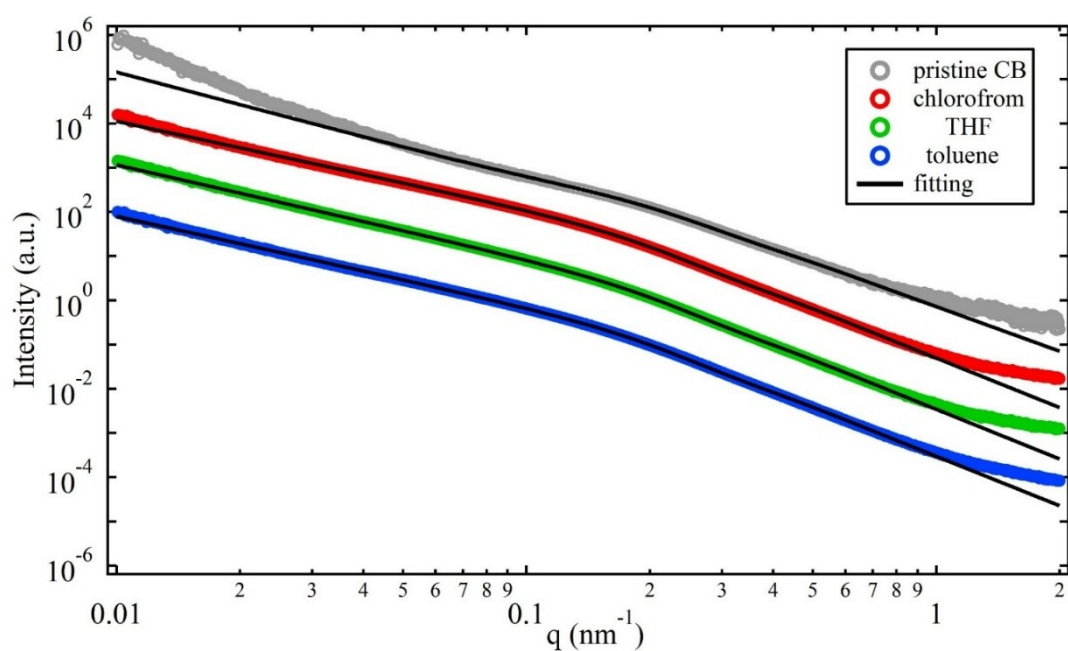


Fig. 31 粉末 CB および異なるキャスト溶媒から調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS プロファイル

Table 5 粉末 CB および異なるキャスト溶媒から調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS プロファイル Fitting 結果

	R_{ss}	D_m	D_s
pristine CB	10.03 ± 0.11	2.433 ± 0.042	2.651 ± 0.013
chloroform	10.48 ± 0.03	1.994 ± 0.002	2.265 ± 0.003
THF	10.35 ± 0.04	2.108 ± 0.002	2.262 ± 0.004
toluene	10.53 ± 0.03	2.036 ± 0.002	2.277 ± 0.002

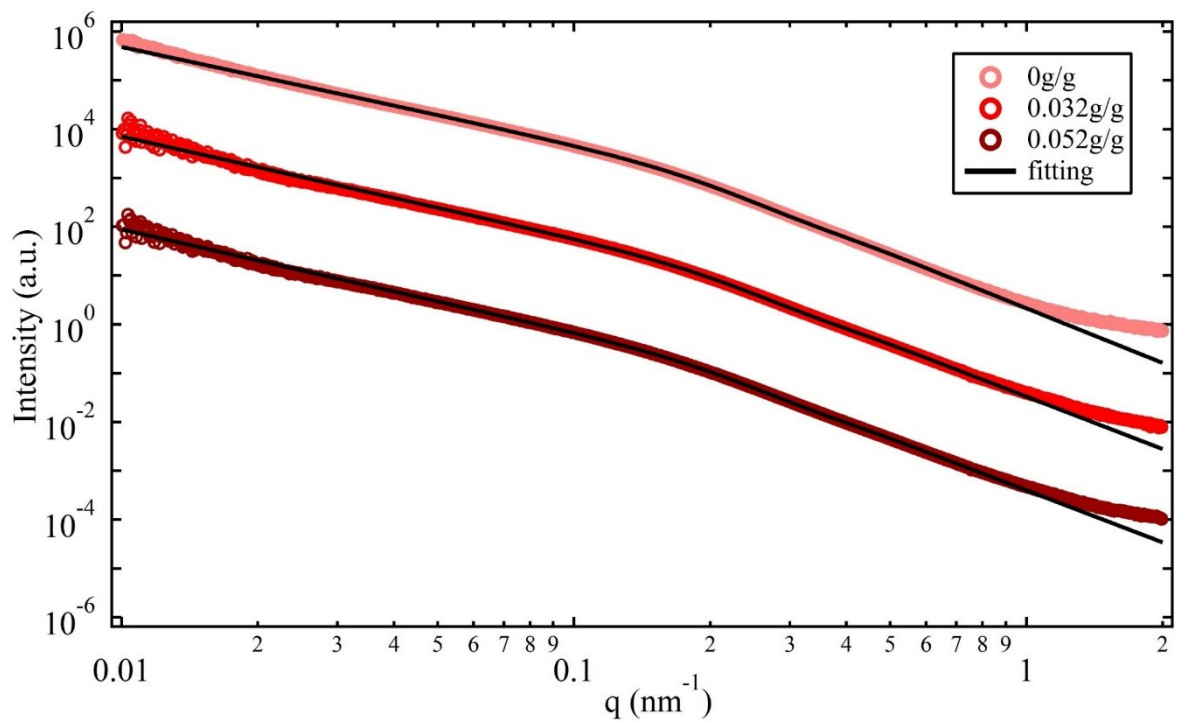


Fig. 32 キャスト溶媒にクロロホルムを用いて調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS プロファイル

Table 6 キャスト溶媒にクロロホルムを用いて調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS プロファイル Fitting 結果

	R_{ss}	D_m	D_s
0g/g	10.48 ± 0.03	1.994 ± 0.002	2.265 ± 0.003
0.032g/g	10.44 ± 0.06	2.094 ± 0.008	2.424 ± 0.005
0.052g/g	10.43 ± 0.05	2.095 ± 0.006	2.451 ± 0.003

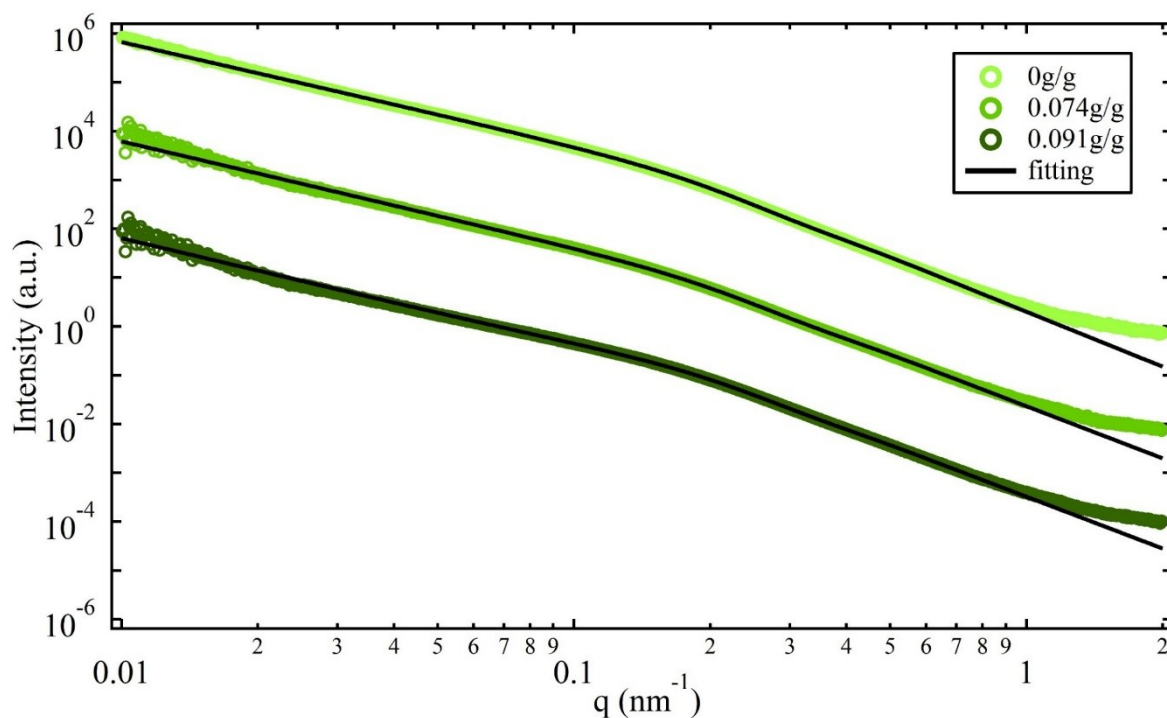


Fig. 33 キャスト溶媒に THF を用いて調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS プロファイル

Table 7 キャスト溶媒に THF を用いて調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS プロファイル Fitting 結果

	R_{ss}	D_m	D_s
0g/g	10.35 ± 0.04	2.108 ± 0.002	2.262 ± 0.004
0.074g/g	10.23 ± 0.07	2.166 ± 0.007	2.447 ± 0.005
0.091g/g	10.55 ± 0.06	2.209 ± 0.013	2.468 ± 0.003

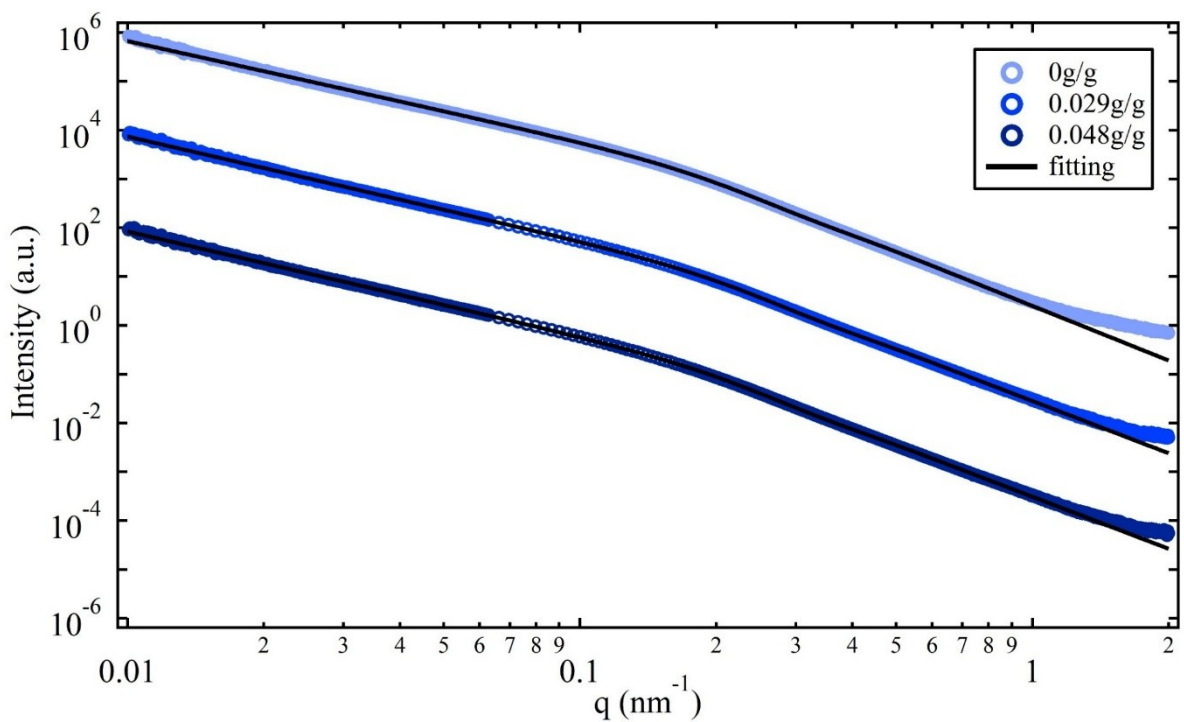


Fig. 34 キャスト溶媒にトルエンを用いて調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS プロファイル

Table 8 キャスト溶媒にトルエンを用いて調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS プロファイル Fitting 結果

	R_{ss}	D_m	D_s
0g/g	10.53 ± 0.03	2.036 ± 0.002	2.277 ± 0.002
0.029g/g	10.24 ± 0.02	2.128 ± 0.002	2.444 ± 0.001
0.048g/g	10.26 ± 0.02	2.144 ± 0.002	2.447 ± 0.001

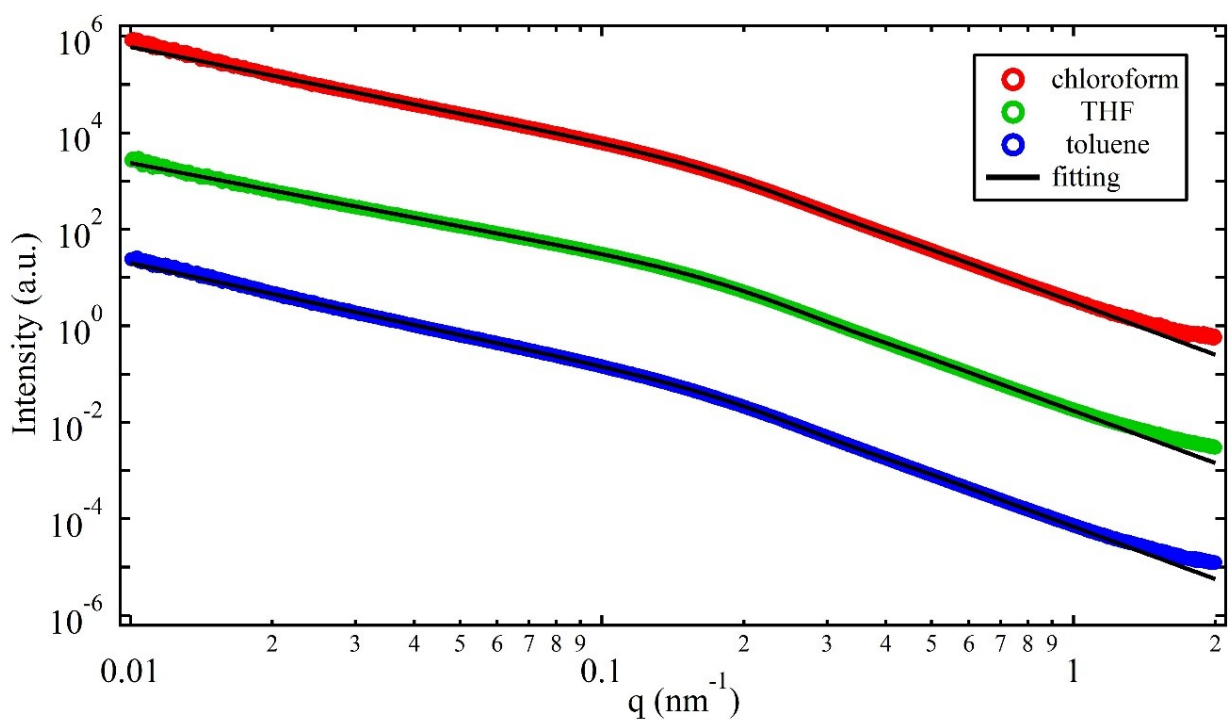


Fig. 35 異なるキャスト溶媒から調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS プロファイル CB 添加量: 10vol%, PS 吸着量: 0g/g

Table 9 異なるキャスト溶媒から調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS
プロファイル Fitting 結果

	R_{ss}	D_m	D_s
chloroform	11.5 ± 0.03	1.948 ± 0.003	2.256 ± 0.002
THF	11.4 ± 0.04	2.022 ± 0.003	2.268 ± 0.002
toluene	11.5 ± 0.02	1.864 ± 0.003	2.275 ± 0.001

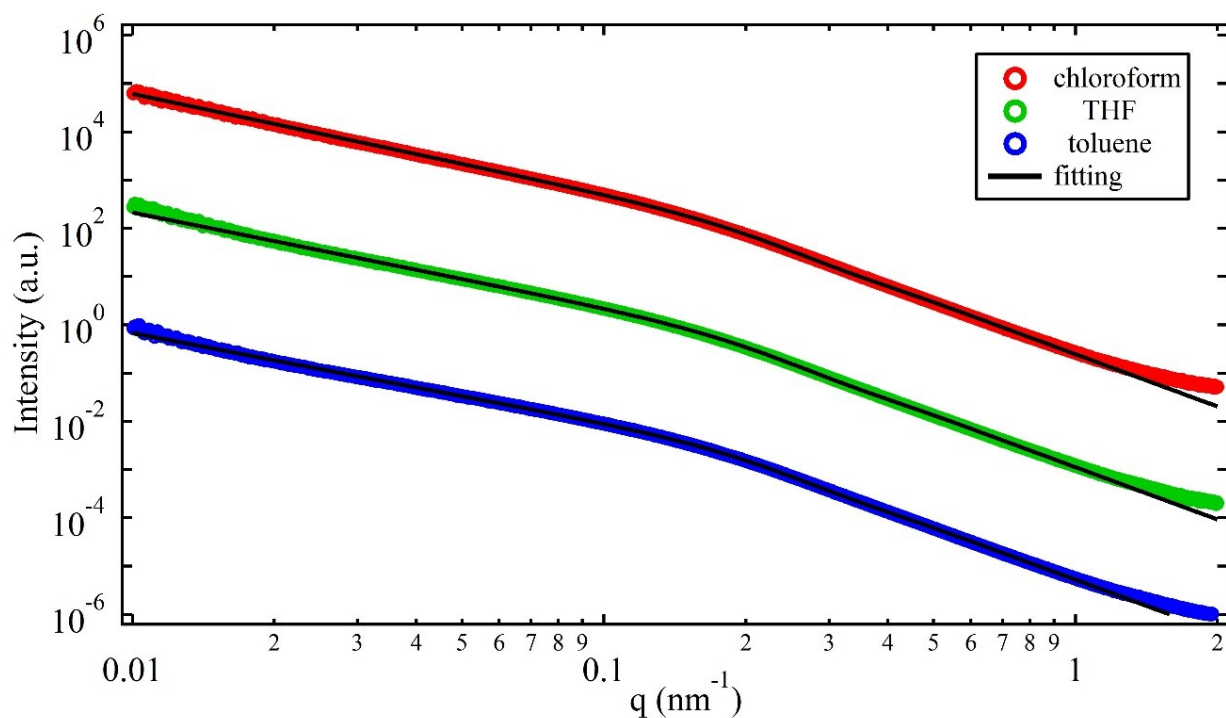


Fig. 36 異なるキャスト溶媒から調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS プロファイル CB 添加量: 10vol%, PS 吸着量: 飽和吸着量

Table 10 異なるキャスト溶媒から調製された高分子コンポジットの SAXS/USAXS プロファイル Fitting 結果

	R_{ss}	D_m	D_s
chloroform	11.2 ± 0.03	1.924 ± 0.003	2.263 ± 0.002
THF	11.6 ± 0.03	2.098 ± 0.003	2.268 ± 0.001
toluene	11.1 ± 0.02	1.853 ± 0.003	2.286 ± 0.001

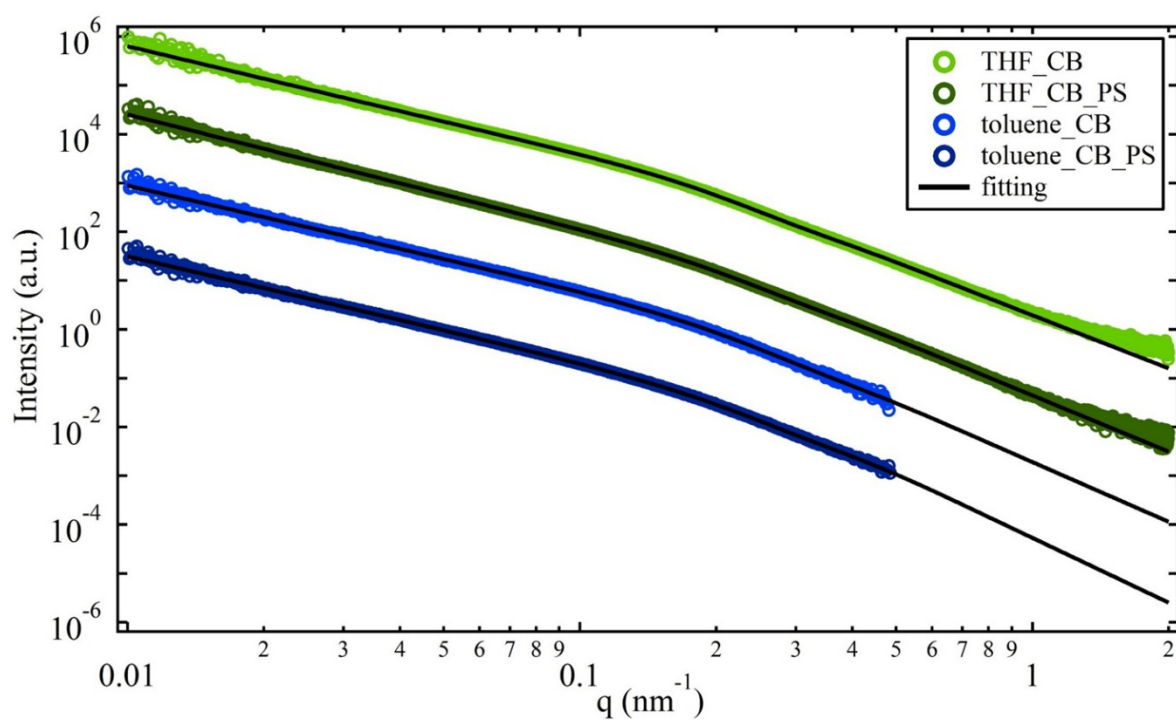


Fig. 37 CB サスペンションの SAXS/USAXS プロファイル

Table 11 CB サスペンションの SAXS/USAXS プロファイル Fitting 結果

	R_{ss}	D_m	D_s
THF_CB	11.33 ± 0.24	2.20 ± 0.02	2.17 ± 0.02
THF_CB_PS	10.52 ± 0.32	2.32 ± 0.02	2.38 ± 0.02
toluene_CB	9.62 ± 0.42	2.13 ± 0.02	1.93 ± 0.12
toluene_CB_PS	9.31 ± 0.39	2.14 ± 0.01	1.59 ± 0.30

3-6 溶媒キャスト膜の力学的特性の評価

異なるキャスト溶媒から作製した溶媒キャスト膜について、PS マトリックス中の CB の分散状態が力学的特性に及ぼす影響を調べるためにレオメーターで動的粘弾性測定を行った。試料として、異なるキャスト溶媒（クロロホルム、THF、トルエン）から調製した溶媒キャスト膜を試料として準備した。

角速度を 1 Hz に固定し、0.01 ~ 100%までのひずみ γ を試料に印加した場合（ひずみ分散）と 0.1 rad/s から 100 rad/s の範囲で角速度 ω を変化させ、0.1%のひずみを試料に印加した場合（周波数分散）の貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' および損失正接 $\tan\delta$ の変化を Fig.38, 39 に示す。

ひずみ分散、周波数分散どちらの測定手法においてもマトリックスの PS に CB を添加することで弾性率が増大した。

TEM 観察によって小さな凝集体がマトリックス中に広く分布している様子が観察された THF をキャスト溶媒として用いた溶媒キャスト膜が最も高い弾性率を示した。

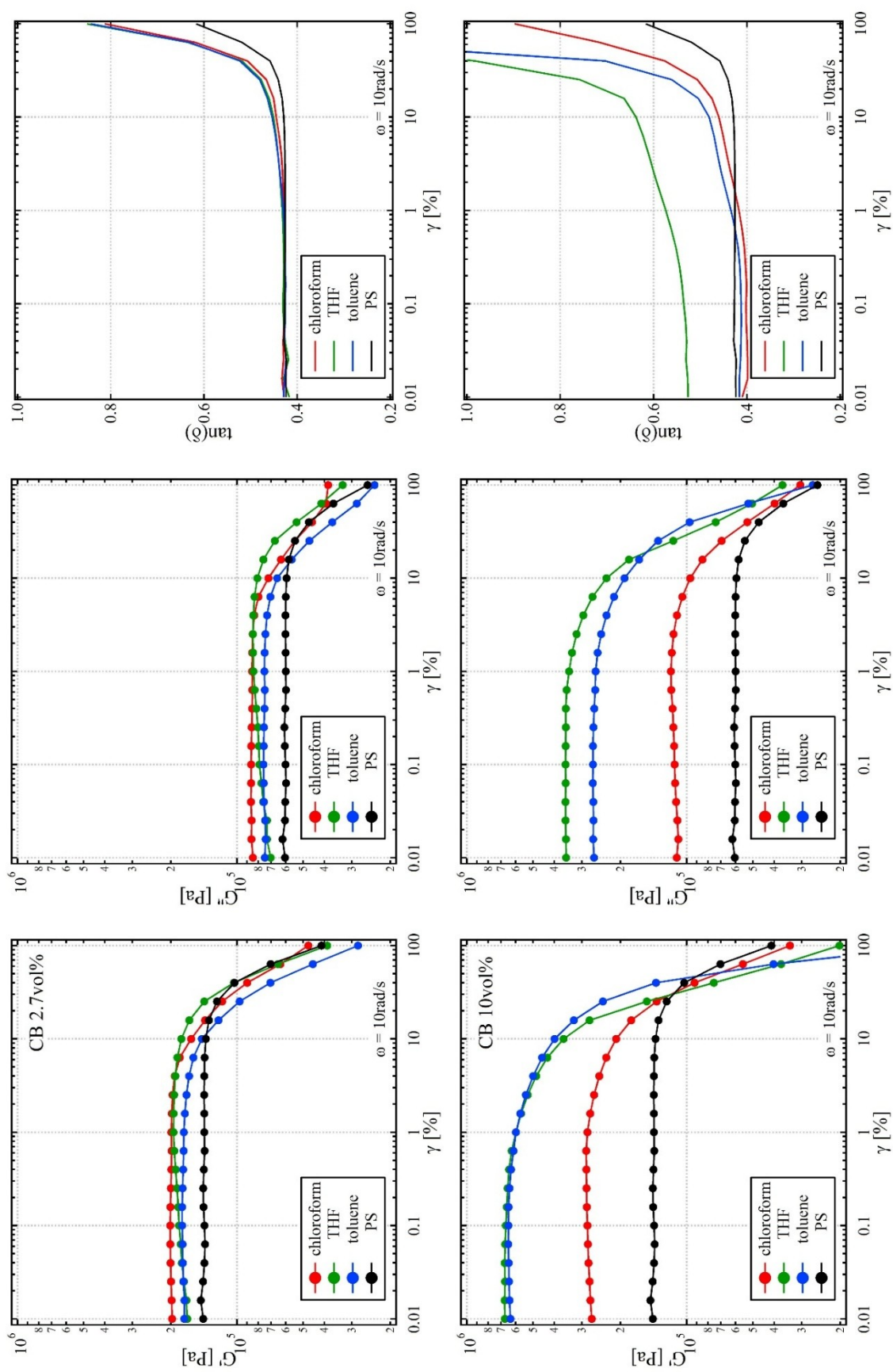


Fig. 38 異なるキャスト溶媒から調製した高分子コンポジットの動的粘弾性測定結果 (ひずみ分散)

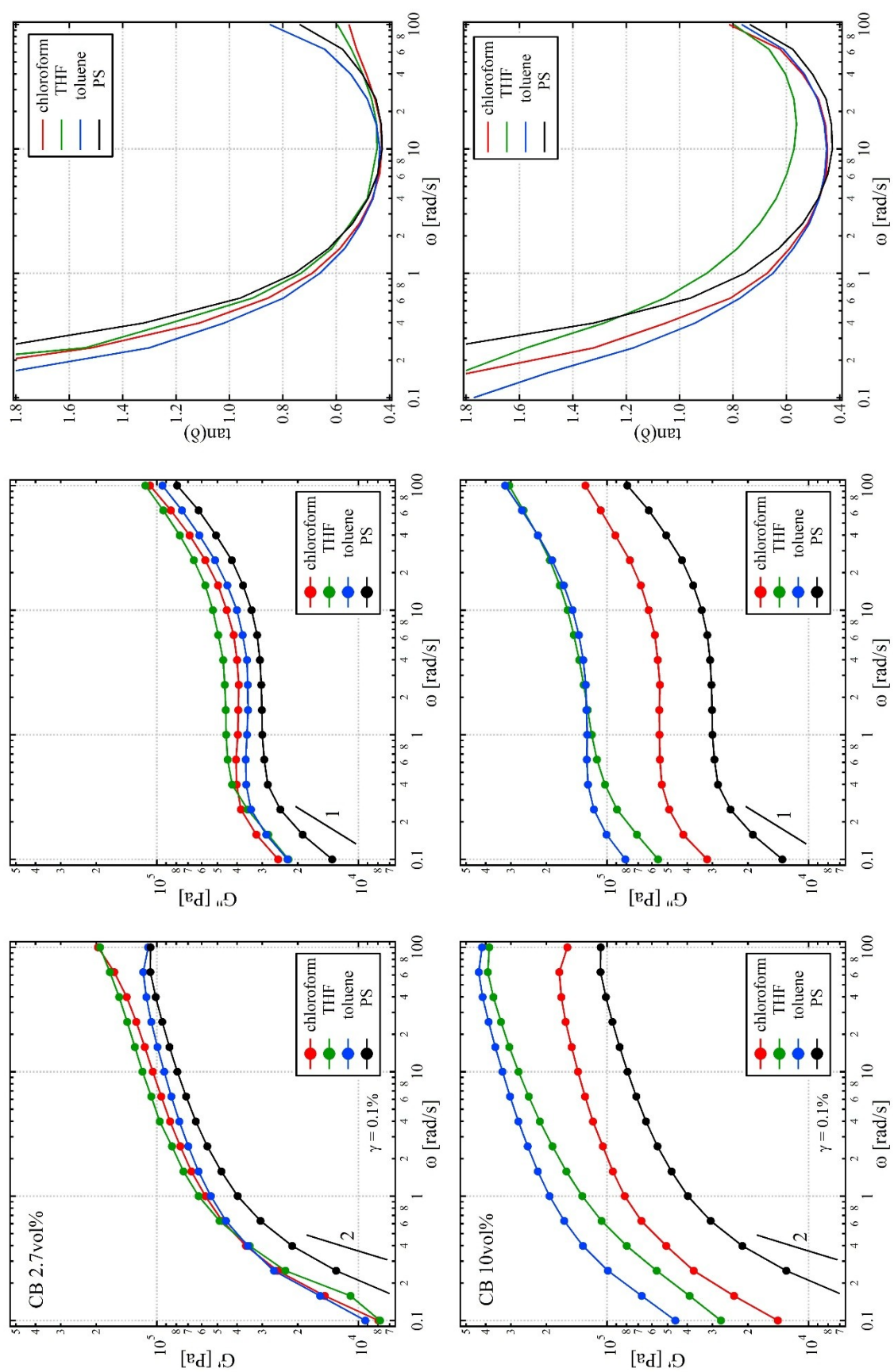


Fig. 39 異なるキャスト溶媒から調製した高分子コンジョットの動的粘弾性測定結果 (周波数分散)

第4章 考察

ハンセン溶解度パラメータによる各分散媒の CB 分散性、PS 溶解性の評価を行った。Hansen によって提案されたハンセン溶解度パラメータは凝集エネルギー密度を表す物性値であり、高分子の相溶性評価や分散媒中のナノ粒子などの凝集・分散挙動の解析に利用される^{(16),(17)}。

ハンセン溶解度パラメータは式 7 で示される。

$$(\text{Ra})^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \quad (7)$$

ここで、 $\delta_d, \delta_p, \delta_h$ はそれぞれ London 分散力、双極子間力および水素結合力を示し、下付き添え字 1 および 2 はそれぞれ成分 1 および成分 2 を示している。Table 9 に各分散質（溶質）および各分散媒（溶媒）の London 分散力、双極子間力、水素結合力を示す。

Table 9 各分散質（溶質）および各分散媒（溶媒）の London 分散力、
双極子間力、水素結合力

	δ_d	δ_p	δ_h	R_0
CB	21.1	12.3	11.3	16.6
PS	18.5	4.5	2.9	8.0
chloroform	17.8	3.1	5.7	
THF	16.8	5.7	8.0	
toluene	18.0	1.4	2.0	

* C. M. Hansen, “Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook”, CRC Press: 2007.

RED (Relative Energy Difference)は溶解質の相互作用半径 R_0 と式 7 で算出される R_a で表される(式 8)。RED ≤ 1 であれば良溶媒、RED >1 であれば貧溶媒となり、溶解性の指標として用いることができる。CB を分散質とした場合の各分散媒に対する RED を Table 10 に示す。

$$\text{RED} = R_a / R_0 \quad (8)$$

Table 10 CB の各分散媒に対する RED

	RED _{CB}
chloroform	0.76
THF	0.68
toluene	0.94

3-1 に示す吸着等温線から CB に対する PS 吸着量は分散媒によって異なり、Table 4 に示す各系における飽和吸着量は THF の系が最も多く、次いでクロロホルム、トルエンの系であった。Table 11 に各溶媒に対する PS 溶解性を表す RED_{PS} を示す。

Table 11 PS の各溶媒に対する RED

	RED _{PS}
chloroform	0.43
THF	0.78
toluene	0.42

算出した RED は全て 1 を下回ることから、本研究で使用した溶媒は全て CB および PS に対して良溶媒であると言える。

各分散媒の中で THF が最も高い RED_{PS} を示し、クロロホルム、トルエンと比較して PS 溶解性は低いと言える。CB サスペンションは分散媒、CB、PS の三成分で構成されていることから、他の系と比較して THF を分散媒とする CB サスペンション中ではより多くの PS が CB 表面に吸着すると考えられる。

CB サスペンションの分散安定性は分散媒の種類に影響を受け、クロロホルム、THF、トルエンの系の順番でサスペンションの分散安定性が保たれており、全ての系において PS の添加によってサスペンションの分散安定性は向上した。これは分散媒粘度の増加と添加 PS が CB に吸着することで高分子吸着層を形成し、吸着層同士の立体反発によってサスペンション中の CB が分散する傾向に作用したからであると考えられる⁽¹⁸⁾。

また、THF の系では PS を添加することで他の系よりも格段に分散安定性が向上した。この理由として考えられるのは、各分散媒中における CB の PS に対する吸着量とサスペンション中で形成される凝集体の大きさである。CB の PS に対する吸着量は THF の系が最も多い。CB が凝集体を形成する速度（凝集速度）によってその大きさは異なり、凝集速度が大きいと形成される凝集体は密なものになり、凝集速度が大きいと凝集体は疎でかさ高いものになる。このことから、THF の系では CB の凝集速度が小さく、密でサイズの小さな凝集体が形成され、その表面に添加 PS が吸着、吸着層の立体反発によりサスペンションの分散安定性が格段に向上したと考えられる。

PS マトリックス中の CB の凝集・分散状態はキャスト溶媒により異なる結果を示した。TEM 画像はコントラストの暗い部分が CB、明るい部分が PS を示す。TEM 観察結果により、クロロホルムの系では PS マトリックス下層に大きな凝集体が沈降し、上層には比較的小さな凝集体が広く分布している様子が観察された。THF の系では小さな凝集体が PS マトリックスに広く分布している様子が観察された。トルエンの系では大きくかさ高い凝集体が PS マトリックスに広く分布している様子が観察された。

Table 10 に示す CB の各分散媒に対する分散性を表す RED_{CB} を比較すると使用した分散媒の中で CB は THF との間に最も高い親和性を示す。このことから CB は THF を分散媒としたサスペンション中においてで小さな凝集体を形成すると考えられる。

CB サスペンションには超音波による分散処理が施されている。出発点であるサスペンション試料に超音波を照射し試料中に高速で流れる部分を作り出す事で、局所的な圧力の低い部分から気泡が発生するキャビテーションを利用し、サスペンション中の CB を細分化させる。この時、使用する分散媒によって CB の細分化能に差が生じる。この分散媒に起因する細分化能の差がサスペンション中の CB の凝集体サイズに影響を与えている可能性が考えられる。

あらかじめ PS を吸着させた CB を分散質とした場合、吸着量によって凝集体サイズが減少した。これは PS 吸着層による立体反発相互作用によって CB の凝集が抑制されたからであると考えられる。

溶媒キャスト膜およびサスペンションの SAXS/USAXS プロファイルの fitting より、質量フラクタル次元 D_m と表面フラクタル次元 D_s を求めた。溶媒キャスト膜中の CB は粉末状態のものと比較して小さな D_m 、 D_s を示した。しかし、分散媒中の CB が形成する凝集構造の質量フラクタル次元は $1.99 \leq D_m \leq 2.21$ と顕著な差は見られず、表面フラクタル次元は $D_s \sim 2.26$ とほとんど等しいことがわかった。この結果は Koga らによって見積もられた値 ($D_m=2.3, D_s=2.6$) と近いものであった⁽¹⁵⁾。分散質による比較をすると、あらかじめ PS を吸着させた CB が形成する凝集体は全てのキャスト溶媒において D_s の増大を示し、 $D_s \sim 2.45$ と見積もられた。

PS マトリックスおよびキャスト溶媒の異なる溶媒キャスト膜についてひずみ γ および角周波数 ω の変化に対する貯蔵弾性率 G' 、損失弾性率 G'' および損失正接 $\tan\delta$ を調査した。低周波領域において PS マトリックスは角周波数 ω との間に $G' \sim \omega^2$ および $G'' \sim \omega$ の関係を示す。しかし CB の添加量の増加に伴い PS マトリックス中でフィラーネットワークが形成されることで G' および G'' はこのスケーリング則から逸脱する⁽¹⁹⁾。しかし、本研究で試料として用いた CB 添加量 2.7, 10vol% の高分子コンポジットでは上述したような逸脱は見られず、PS マトリックス中で CB はネットワークを形成していないと推測できる。このことから PS マトリックスへの CB の添加が引き起こす弾性率の増大はフィラーの相互作用によって形成される物理的ネットワークに起因するものではなく、添加された CB によって PS の動きが制限される流体力学的効果によるものであると考えられる。TEM 観察によって小さな凝集体がマトリックス中に広く分布している様子が観察された THF をキャスト溶媒として用いた溶媒キャスト膜が最も高い弾性率を示した。この結果からマトリックス中に形成される凝集体のサイズが小さいほど凝集体同士の距離が近くなり、剪断をかけた際に凝集体同士の重なりによって補強効果を十分に発揮できると推測できる⁽²⁰⁾。

第 5 章 結論

CB サスペンションの分散安定性は分散媒中で CB が凝集体を形成する速度（凝集速度）に影響を受ける。サスペンションへの PS の添加によって形成される高分子吸着層の立体反発で CB の凝集が抑制され、サスペンションの分散安定性は向上した。

マイクロスケールの観察によって異なるキャスト溶媒を用いて調製した高分子コンポジット中で CB はサイズおよび分布の異なる凝集構造を形成し、CB 表面の PS 吸着量の増加に伴い凝集体サイズの減少を示した。

nm スケールの観察によって高分子コンポジット中の CB は粉末状態のものと比較して小さな D_m 、 D_s を示した。異なるキャスト溶媒を用いて調製した高分子コンポジットでは D_m 、 D_s ともにキャスト溶媒の違い及び PS 吸着量による顕著な差は見られなかった。

動的粘弾性測定によって小さな凝集体がマトリックス中に広く分布している溶媒キャスト膜が高い弾性率を示すことが明らかになった。

第 6 章 今後の展望

あらかじめ PS を吸着させた CB を分散質とした試料の動的粘弾性測定を行うことで PS 吸着層が高分子コンポジットの力学的特性に及ぼす影響を明らかにする。

参考文献

- (1) J. Jancar, J. F. Douglas, F. W. Starr, S. K. Kumar, P. Cassagnau, A. J. Lesser, S. S. Sternstein, M. J. Buehler, Current issues in research on structure-property relationship in polymer nanocomposites, *Polymer*, vol. 51, pp. 3321-3343, 2010.
- (2) K. Nusser, G. J. Schneider, D. Richter, Rheology and Anomalous Flow Properties of Poly (ethylene-altpropylene)-Silica Nanocomposites, *Macromolecules*, vol. 46, pp. 6263-6272, 2013.
- (3) P. Akcora, S. K. Kumar, J. Moll, S. Lewis, L. S. Schadler, Y. Li, B. C. Benicewicz, A. Sandy, S. Narayanan, J. Ilavsky, P. Thiagarajan, R. H. Colby, J. F. Douglas, “Gel-like” Mechanical Reinforcement in Polymer Nanocomposite Melts, *Macromolecules*, vol. 43, pp. 1003-1010, 2010.
- (4) N. Jouault, F. Dalmas, S. Said, E. D. Cola, R. Schweins, J. Jestin, F. Boué, Direct Measurement of Polymer Chain Conformation in Well-Controlled Model Nanocomposites by Combining SANS and SAXS, *Macromolecules*, vol. 43, pp. 9881-9891, 2010.
- (5) G. P. Baeza, A. C. Genix, C. Degrandcourt, L. Petitjean, J. Gummel, M. Couty, J. Oberdisse, Multiscale Filler Structure in Simplified Industrial Nanocomposite Silica/SBR Systems Studied by SAXS and TEM, *Macromolecules*, vol. 46, pp. 317-329, 2013.
- (6) G. Filippone, G. Romeo, D. Acierno, Viscoelasticity and Structure of Polystyrene/Fumed Silica Nanocomposites: Filler Network and Hydrodynamic Contributions, *Langmuir*, vol. 26, pp. 2714-2720, 2010.
- (7) T. Cosgrove, *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*, United States: Willey-Blackwell, 2005.
- (8) 川口正美, 高分子添加によるサスペンションの分散安定性の制御, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, vol. 78 (6), pp. 276-282, 2005.
- (9) 近藤雄介, 平成 24 年度三重大学大学院工学研究科修士論文
- (10) *ORGANIC SOLVENTS VOLUME II*, Wiley, July 1971.
- (11) *POLYMER HANDBOOK*, Brandrup et al., Wiley, May 2003.

- (12) Y. Miyaki, Y. Einaga, H. Adachi, Excluded volume effects in dilute polymer solutions. 7. Very high molecular weight polystyrene in benzene and cyclohexane, *Macromolecules*, vol. 11, pp. 1180-1186, 1978.
- (13) H. Masunaga, H. Ogawa, T. Takano, S. Sasaki, S. Goto, T. Tanaka, T. Seike, S. Takahashi, K. Takeshita, N. Nariyama, H. Ohashi, T. Ohata, Y. Furukawa, T. Matsushita, Y. Ishizawa, N. Yagi, M. Takata, H. Kitamura, K. Sakurai, K. Tashiro, A. Takahara, Y. Amamiya, K. Horie, M. Takenaka, T. Kanaya, H. Jinnai, H. Okuda, I. Akiba, I. Takahashi, K. Yamamoto, M. Hikosaka, S. Sakurai, Y. Shinohara, A. Okada, Y. Sugihara, Multipurpose soft-material SAXS/WAXS/GISAXS beamline at SPring-8, *Polym. J.*, vol. 43, pp. 471-477, 2011.
- (14) J. Ilavsky, Nika: software for two-dimensional data reduction, *J. Appl. Cryst.*, vol. 45, pp. 324-328, 2012.
- (15) T. Koga, T. Hashimoto, M. Takenaka, K. Aizawa, N. Amino, M. Nakamura, D. Yamaguchi, S. Koizumi, New Insight into Hierarchical Structures of Carbon Black Dispersed in Polymer Matrices: A Combined Small-Angle Scattering Study, *Macromolecules*, vol. 41, pp. 453-464, 2008.
- (16) S. D. Bergin, Z. Sun, D. Rickard, P. V. Streich, J. P. Hamilton, J. N. Coleman, Multicomponent Solubility Parameters for Single-Walled Carbon Nanotube - Solvent Mixtures, *ACS Nano*, vol. 3, pp. 2340-2350, 2009.
- (17) C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, CRC Press: 2007.
- (18) D. Kleshchanok, P. R. Lang, Steric Repulsion by Adsorbed Polymer Layers Studied with Total Internal Reflection Microscopy, *Langmuir*, vol. 23, pp. 4332-4339, 2007.
- (19) Y. Song, Y. Tan, Q. Zheng, Linear rheology of carbon black filled polystyrene, *Polymer*, vol. 10, pp. 35-42, 2017.
- (20) S. Gan, Z. L. Wu, H. Xu, Y. Song, Q. Zheng, Viscoelastic Behaviors of Carbon Black Gel Extracted from Highly Filled Natural Rubber Compounds: Insights into the Payne Effect, *Macromolecules*, vol. 49, pp. 1454-1463, 2016.

謝辞

本研究を進めるにあたり、多大なるご助言、ご指導をしていただきました鳥飼直也教授に厚くお礼申し上げます。研究だけでなく、研究室での生活面でもご指導していただきました藤井義久准教授に深く感謝いたします。

透過型電子顕微鏡（TEM）の使用に至り、ご指導、ご説明していただいた小川寛技術専門員に深く感謝いたします。SPring-8 での貴重なビームタイムの中で USAXS 測定にご協力いただきました株式会社クラレに深く感謝いたします。カーボンブラックを提供していただきました三菱化学株式会社に深く感謝いたします。

研究室での生活を通してお世話になった先輩方、3 年間ともに研究に勤しんだ同期のみなさん、1 年間の研究室生活を楽しく、豊かなものにしてくれた M1、B4 の後輩たちに心から感謝します。